

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX
OFFERT EN EXTENSION PAR L'INSTITUT NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PAR
ANNALISE M. CZERNY

EFFETS THERMIQUES DANS LES SYSTÈMES D'ADSORPTION

MARS 2005

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

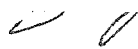
Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Résumé

Dû aux impacts négatifs de l'utilisation des produits fossiles, il existe un besoin pour le remplacement de ces produits comme vecteur énergétique. L'hydrogène est propre et efficace, et peut être produit à partir des énergies renouvelables. Actuellement, la difficulté de stocker l'hydrogène à court et à long terme dans les applications véhiculaires et stationnaires, fait en sorte que le coût de ce vecteur énergétique reste élevé. L'hydrogène liquéfié se présente comme une option de stockage intéressante puisque la densité énergétique de l'hydrogène liquide est plus importante que tous autres vecteurs énergétiques et le processus de liquéfaction assure que le liquide produit est pur. Dû à l'énergie requise et à la difficulté de le liquéfier, le coût de l'hydrogène liquide reste très élevé. Pour évaluer la possibilité d'utiliser l'adsorption physique pour améliorer l'efficacité de la liquéfaction de l'hydrogène, la thermodynamique de l'adsorption a été étudiée en utilisant des isothermes expérimentalement mesurées pour l'adsorption de l'azote sur le charbon activé. Ces isothermes ont été modélisées et les analyses de la thermodynamique ont été effectuées à partir de cette modélisation. Des équations qui décrivent les changements théoriques de température d'un système d'adsorption en fonction des changements de pression dans la phase gazeuse ont été développées. La chute de température atteinte avec une expansion et une désorption a été quantifiée à partir des isothermes. Comparativement à l'expansion Joule-Thomson, la désorption est plus efficace que l'expansion isenthalpique, excepté pour les plus basses températures initiales. Les chutes de températures dues à la désorption ont été mesurées pour un système d'azote et de charbon activé. Malgré des pertes de refroidissement et des difficultés d'interprétation des résultats, les chutes mesurées sont importantes, confirmant que, sauf à basses températures, le refroidissement dû à la désorption est plus grand que le refroidissement dû à l'effet Joule-Thomson. Ainsi, il est évident qu'il existe une résistance considérable au transfert de chaleur entre le lit d'adsorption et la sortie du système qui devrait être considérée lors de la conception d'un système de liquéfaction. Les résultats de ces études avec l'azote pourront être appliqués à l'hydrogène et indiquent que la désorption pourrait être employée pour remplacer

l'expansion conventionnelle dans toutes les étapes, sauf la dernière, dans un système de liquéfaction à petite échelle.

Étudiante



Directeur de recherche

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein de l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Il a été supporté par une subvention de Ressources naturelles Canada.

Ma gratitude est immense à l'égard de :

- Richard Chahine, mon directeur de thèse, qui m'a accueilli à l'IRH et à Trois-Rivières. Il a été non seulement un professeur, mais aussi presque un oncle, et surtout un ami.
- Pierre Bénard, qui m'a donné des centaines d'heures de son temps, malgré que je me sois endormie dans ses cours!
- Alain Tessier et Daniel Cossement pour leur aide technique.
- Marie-Hélène pour m'avoir divertie dans le laboratoire.
- Mylène, Alexis, Marc-André et même Alexandre pour les corrections de français. Surtout un gros merci à François, malgré qu'il soit toujours occupé, il m'a donné beaucoup de son temps.
- Mes parents et mon frère pour leur support moral et émotif, mais surtout pas technique!
- Et finalement Dan, pour non seulement ses heures de corrections, mais qui m'a donné une autre raison pour être contente d'être venue au Québec.

Table des matières

<i>Résumé</i>	<i>i</i>
<i>Remerciements</i>	<i>iii</i>
<i>Table des matières</i>	<i>iv</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>v</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>vi</i>
<i>Liste des annexes</i>	<i>vii</i>
<i>Liste des symboles</i>	<i>viii</i>
1 Introduction.....	1
1.1 Pourquoi l'hydrogène ?	1
1.2 Pourquoi la liquéfaction ?	1
1.3 Problématique : l'efficacité et coût	2
1.3.1 Mesurer l'efficacité.....	2
1.3.2 Échelles de production	4
1.4 Liquéfaction de l'hydrogène	5
1.4.1 À la fine pointe de la technologie	7
1.4.1.1 La réfrigération magnétique	7
1.4.1.2 La réfrigération thermoacoustique.....	8
1.4.1.3 Autres travaux	8
1.4.2 Qu'est-ce qu'on peut améliorer ?	8
1.5 L'adsorption	9
1.6 Adsorption pour la liquéfaction	10
1.6.1 Technologies existantes	10
1.6.2 Notre idée.....	10
1.6.3 Le projet	11
2 Phase I – isothermes	13
2.1 Mesures des isothermes	13
2.1.1 Banc d'essai.....	13
2.1.2 Procédure et résultats	16
2.1.2.1 Détermination du volume mort	16
2.1.2.2 Isothermes.....	17
2.2 La modélisation des isothermes	20
2.2.1 La loi de Henry.....	20
2.2.2 Types d'isothermes	20
2.2.2.1 Le modèle de Langmuir.....	22
2.2.2.2 Le modèle de Dubinin-Astakhov.....	23
2.3 La thermodynamique d'adsorption	24
3 Article 1.....	25
4 Projet de l'article 2.....	42
5 Conclusion de la phase I.....	62
6 Phase II – expansion et désorption.....	63

6.1	Mesures expérimentales	63
6.1.1	Banc d'essai	63
6.1.2	Procédure d'expansion	65
6.2	Résultats d'expansion	66
6.3	Discussion de la phase II	71
6.4	Conclusion de la phase II	72
7	<i>Conclusion</i>	73
8	<i>Références</i>	74

Liste des figures

Figure 1-1 - Cycle idéal de liquéfaction	3
Figure 1-2 - Énergie requise vs capacité du liquéfacteur	4
Figure 1-3 - Cycle Claude utilisant le refroidissement avec l'azote liquide	6
Figure 1-4 - Équilibre dans la monocouche et la multicouche	10
Figure 2-1 - Cellules de mesure et référence	14
Figure 2-2 - Banc d'essai pour les isothermes d'adsorption à l'IRH	15
Figure 2-3 - Schéma du banc d'essai	15
Figure 2-4 - Schéma de mesure des isothermes	18
Figure 2-5 - Isothermes de l'adsorption en excès pour l'azote sur charbon activé C034	19
Figure 2-6 - Classification des isothermes	21
Figure 3-1 - Nitrogen Adsorption Isotherm Test Bench and 150 ml Measuring Cell	29
Figure 3-2 - Differential pore volume distribution in the microporous structure of C034 granular activated carbon	30
Figure 3-3 - Experimental excess adsorption isotherms for nitrogen on C034 granular activated carbon	31
Figure 3-4 - Experimental excess adsorption isotherms for nitrogen on C034 granular activated carbon below 1 MPa	32
Figure 3-5 - Experimental adsorption isosteres for various excess adsorption densities of 3.6 mol/kg, 5.7 mol/kg, 7.1 mol/kg and 10.7 mol/kg	33
Figure 3-6 - Isosteric heat of adsorption for excess adsorption isotherms of nitrogen on C034 granular activated carbon from 93 K to 298 K	34
Figure 3-7 - Dubinin-Astakhov model fit (solid lines) to experimental adsorption isotherms (symbols) of nitrogen on C034 granular activated carbon	37
Figure 3-8 - Dubinin-Astakhov characteristic energy of adsorption ϵ for supercritical isotherm temperatures of nitrogen on C034 granular activated carbon	38
Figure 3-9 - Differential energy of adsorption derived from the Dubinin-Astakhov isotherm model for nitrogen adsorption on C034 granular activated carbon	40
Figure 4-1 - Excess enthalpy calculated with the Dubinin-Astakhov model for supercritical adsorption of nitrogen on granular activated carbon, as calculated using Eq. 12	48
Figure 4-2 - Differential enthalpies calculated using the Dubinin-Astakhov model for supercritical nitrogen adsorption on activated carbon calculated using Eq. 15	49
Figure 4-3 - Isolated Adsorption Bed	50

Figure 4-4 – Heat capacity of the adsorption system, including the excess adsorbed phase, the porous and free gas phases and the solid carbon adsorbent, at 173 K.	55
Figure 4-5 - Overall system heat capacity, including adsorbed and free gas nitrogen phases for 1.02 kg of granular activated carbon.	56
Figure 4-6 - Temperature change due to supercritical nitrogen adsorption on activated carbon calculated using the Dubinin-Astakhov model and Eq. 37.	57
Figure 4-7 - System temperature change coefficient μ_{system} for a system comprised of Joule-Thomson expansion and nitrogen adsorption on granular activated carbon.	58
Figure 4-8 – Overall, adsorption and Joule-Thomson temperature change coefficients for 173 K isotherm of nitrogen adsorption on granular activated carbon.	59
Figure 4-9 - Percent difference between adsorption and Joule-Thomson coefficients for nitrogen adsorption on granular activated carbon.	60
Figure 6-1 - Sortie du montage d'expansion et désorption.	64
Figure 6-2 - Montage d'expansion et désorption isolé.	65
Figure 6-3 - 93 K.	67
Figure 6-4 - 113 K.	67
Figure 6-5 - 133 K.	67
Figure 6-6 - 153 K.	67
Figure 6-7 - 173 K.	67
Figure 6-8 - 193 K.	67
Figure 6-9 - 213 K.	68
Figure 6-10 - 233 K.	68
Figure 6-11 - 253 K.	68
Figure 6-12 - 273 K.	68
Figure 6-13 - Expansion d'hélium avec une température initiale de -5 °C.	69
Figure 6-14 - Expansion d'azote avec une pression initiale 1000 psi.	70
Figure B-1 - Écoulement d'un gaz à travers un bouchon poreux.	B-1
Figure B-2 - Courbe d'inversion Joule-Thomson.	B-3
Figure C-1 - Surface spécifique en fonction de la densité.	C-3
Figure E-1 - Isothermes du modèle de Langmuir.	E-2
Figure G-1 - Densité de l'azote calculée avec NIST12 et avec l'équation du viriel.	G-2

Liste des tableaux

Tableau 3-I - Changements de paramètres.	25
Table 3-I - Calculated Supercritical Dubinin-Astakhov Parameters.	37
Table 4-I - Dubinin-Astakhov Thermodynamic Excess Adsorption Functions.	47
Tableau E-I - Paramètres du modèle de Langmuir.	E-2
Tableau G-II - Calculated Dubinin-Astakhov and Density Polynomial Parameters.	G-8
Tableau H-I - Valeurs des erreurs des dispositifs utilisés dans la mesure des isothermes.	H-2

Liste des annexes

- A. Minimum d'énergie nécessaire pour liquéfier un gaz
- B. Expansion Joule-Thomson
- C. Matériau adsorbant
- D. Mesure des isothermes
- E. Modèle Langmuir
- F. Épreuve de l'article 1
- G. Équation d'état des coefficients du viriel
- H. Calculs d'erreur
- I. Variables thermodynamiques

Liste des symboles

A	Surface du solide (m^2)
A	Entropie molaire au point de saturation (modèle Langmuir)
B	Deuxième coefficient du viriel (m^3/mol)
B	Enthalpie de l'adsorption (modèle Langmuir)
B'	Deuxième coefficient du viriel, convertit (Pa^{-1})
C	Troisième coefficient du viriel (m^6/mol^2)
C	Constante du modèle Langmuir (Pa^{-1})
C'	Troisième coefficient du viriel, convertit (Pa^{-2})
C_p	Chaleur spécifique ($\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)
D'	Quatrième coefficient du viriel, convertit (Pa^{-3})
f	Fugacité (Pa)
G	Énergie libre (J)
g	Accélération due à la gravité (m/s^2)
g_c	Constante de gravité ($32.17 \text{ ft}\cdot\text{lbm}/\text{lbf}\cdot\text{s}^2$)
H	Enthalpie (J)
h	Enthalpie spécifique (J/mol)
$\Delta \bar{h}^e$	Enthalpie différentielle en excès (J/mol)
K_H	Constante de Henry (atm/fraction molaire)
m	Masse (kg)
m	Paramètre du modèle Dubenin-Astakhov (sans unités)
\dot{m}	Débit massique (kg/s)
n	Quantité (mol)
n^e	Quantité adsorbée en excès (mol ou mol/kg)
n^{\max}	Maximum quantité adsorbée (mol ou mol/kg)
n^T	Quantité adsorbée totale (mol ou mol/kg)
P	Pression (Pa)
p	Pression partielle (sans unités)
P_c	Pression critique (Pa)
P^o	Pression de référence; constante du modèle Dubenin-Astakhov (Pa)
P^{sat}	Pression de saturation (Pa)
\dot{Q}_{net}	Vitesse de transfert de chaleur (J/s)
q_{ad}	Chaleur isostérique d'adsorption en excès (J/mol)
R	Constante de gaz ($8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)
S	Entropie (J)
T	Température (K)
T_c	Température critique (K)
v	Vitesse d'un fluide
V	Volume (m^3 ou m^3/kg)
\dot{W}	Puissance (W)
Z	Facteur de compressibilité (sans unités)
z	Élévation (m)

Symboles grecs

ε	Énergie caractéristique de l'adsorption; modèle Dubenin-Astakhov (J/mol)
θ	Couverture relative = n^T/n^{\max} (sans unités)

μ	Coefficient de changement de température (K/Pa)
μ_{JT}	Coefficient Joule-Thomson (K/Pa)
η	Efficacité (sans unités)
ρ^g	Densité de la phase gazeuse (mol/m ³)
Ω	Grand potentiel (J)

Indices

1	Initiale
ads	Phase adsorbée
comp	Compression
e	Quantité en excès
f	Fluide
free	Phase gazeuse libre
g	Phase gazeuse
imm	Immersion
max	Maximum
mort	Mort
net	Quantité net
p	Phase gazeuse poreuse
ref	Référence (correspond à la pression atmosphérique)
system	Système total (phases adsorbée et gazeuse)
(s)	En solution
solide	Adsorbant solide
T	Quantité totale
Δ	Opérateur différence entre la propriété de la phase adsorbée comparée au gaz parfait et solide adsorbant propre

1 Introduction

1.1 Pourquoi l'hydrogène ?

Depuis quelques temps, une nouvelle conscience sociale se développe au sujet de l'environnement et les réserves de pétrole brut qui diminuent. Les impacts négatifs de l'utilisation de l'énergie fossile, surtout sur le climat mondial, sont de plus en plus établis. La stabilité politique de certains pays producteurs de pétrole demeure précaire alors que la demande totale d'énergie continue à augmenter avec l'accroissement de la population mondiale et du taux de consommation d'énergie par personne. Définitivement, cela nous amène à la conclusion qu'il y a un besoin vrai et immédiat pour le remplacement du pétrole comme vecteur énergétique et le développement de moteurs plus efficaces.

L'hydrogène est propre et efficace. Lorsqu'il est utilisé pour produire l'électricité avec des piles à combustibles, les seuls sous-produits sont l'eau et la chaleur. Malgré que l'hydrogène n'existe pas à l'état pur dans l'environnement, il peut être produit à partir des ressources renouvelables. Actuellement, la difficulté de stocker l'hydrogène à court et long-terme dans les applications véhiculaires et stationnaires fait en sorte que le coût de ce vecteur énergétique reste élevé.

1.2 Pourquoi la liquéfaction ?

La faible densité volumétrique de l'hydrogène gazeux fait que présentement il n'y a aucun système de stockage qui soit en même temps compact, léger, facile à utiliser et économique. Avant que l'hydrogène ne puisse être considéré comme remplaçant des produits fossiles, les systèmes de stockage devront être améliorés.

Pour le stockage de l'hydrogène à long terme en grand volume ou pour le transport sur longue distance, l'hydrogène liquéfié se présente comme une option intéressante. La densité énergétique de l'hydrogène liquide est plus importante que tous les autres vecteurs énergétiques; elle est, entre autres, trois fois plus élevée que celle de

l'essenceⁱ. De plus, le processus de liquéfaction assure que le liquide produit est pur et, en conséquence, n'a pas besoin d'être purifié davantage par la suite.

1.3 Problématique : l'efficacité et coût

Le coût de l'hydrogène liquide reste très élevé dû à la difficulté de le liquéfier. L'hydrogène est, après l'hélium, le gaz le plus difficile à liquéfier. Pour ce faire, il faut le refroidir, à la pression atmosphérique, jusqu'à 20,3 K (-252,7 °C) ou en dessous de sa température critique de 32,8 K (-240,2 °C) à une pression plus élevée. L'énergie nécessaire pour ce refroidissement est d'environ un tiers de l'énergie stockée par l'hydrogène, ce qui rend le liquide plus dispendieuxⁱⁱ et l'utilisation de l'hydrogène liquide moins efficace. En rendant le processus de liquéfaction plus efficace, donc moins coûteux, l'utilisation de ce vecteur énergétique devient un avantage économique important.

1.3.1 Mesurer l'efficacité

Pour comparer, et donc pour améliorer les composantes des liquéfacteurs et les cycles de liquéfaction, il faut être capable de mesurer l'efficacité des processus. La performance des systèmes peut être quantifiée avec trois paramètres différents; ce sontⁱⁱⁱ :

- Le travail ($-\dot{W}$) requis pour liquéfier un gaz par rapport au débit de gaz comprimé (\dot{m}^g) : $-\dot{W}/\dot{m}^g$;
- Le travail requis par rapport à la quantité de gaz qui est liquéfiée (\dot{m}^f) : $-\dot{W}/\dot{m}^f$; et
- La fraction du débit total de gaz qui est liquéfiée : $y = -\dot{m}^f/\dot{m}^g$.

Une amélioration de la performance du liquéfacteur est donc associée à la réduction du travail requis ou à une augmentation de la fraction du débit du gaz liquéfié.

Souvent le cycle de réfrigération réel est comparé avec le cycle thermodynamique idéal : le cycle de Carnot (figure 1-1). Dans ce processus, le gaz est

comprimé d'une manière réversible et isotherme de la température ambiante (point 1) à une haute pression (point 2) pour assurer que le gaz deviendra un liquide saturé après une expansion réversible et isentropique (point f). La pression finale au point f est égale à la pression au point 1.

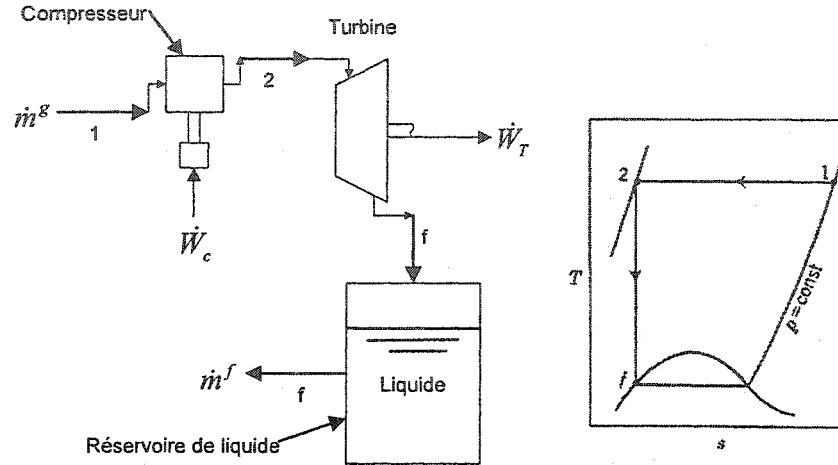


Figure 1-1 - Cycle idéal de liquéfactionⁱⁱⁱ

La consommation d'énergie de chaque système réel est comparée au minimum d'énergie théorique requis pour liquéfier un gaz selon le cycle de Carnot :

$$\frac{\dot{W}_i}{\dot{m}^g} = T_1(s_1 - s_f) - (h_1 - h_f) = -\frac{\dot{W}_i}{\dot{m}^f}, \quad (1)$$

où T est la température, s est l'entropie et h est l'enthalpie. Le développement de cette équation est présenté en annexe A.

Ce minimum d'énergie requis est converti en une efficacité qui correspond uniquement aux températures initiales et finales du processus. Le rendement maximal d'une machine thermique est donc décrit par l'équation de Carnot :

$$\eta = \frac{T_1 - T_f}{T_1}, \quad (2)$$

où η est l'efficacité, T_1 est la température initiale (normalement la température ambiante) et T_f est la température finale (température de liquéfaction), mesurées en degrés Kelvin. Avec une température initiale de 20 °C (293 K) et une température de

liquéfaction de $-252,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($20,3\text{ K}$), l'efficacité maximum théorique est 93 %. Cette efficacité maximum implique un minimum de 4 MJ pour la liquéfaction de 1 kg d'hydrogène. Comparativement, la majorité des systèmes réels grands échelles atteignent une efficacité de Carnot de seulement 30 %^{iv}. Les principales sources d'inefficacité sont les compresseurs et les détendeurs.

1.3.2 Échelles de production

La capacité de production d'un liquéfacteur, qui peut varier entre 1 et 10 000 kg d'hydrogène liquide par heure, a un grand effet sur son efficacité globale^{iv}. En général, les grandes usines produisent des liquides plus efficacement que les petites. La figure 1-2 présente la variation d'énergie requise en fonction de la capacité de l'usine.

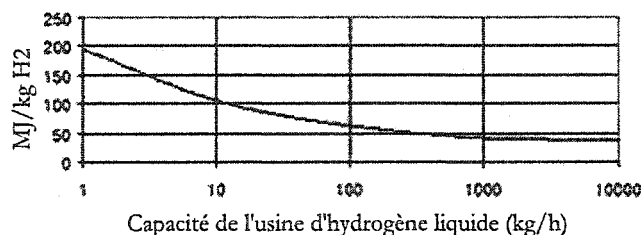


Figure 1-2 - Énergie requise vs capacité du liquéfacteur^{iv}

Cette figure montre que le minimum d'énergie requis pour la liquéfaction industrielle est d'environ 40 MJ/kg, dix fois plus que le minimum théorique^{iv}. Comparativement, une usine qui produit 100 kg d'hydrogène liquide par heure peut fonctionner avec 60 MJ/kg, impliquant ainsi une consommation 15 fois plus élevée que le minimum théorique.

Actuellement, à cause de l'inefficacité du processus à bas débit, il n'existe que quelques usines de liquéfaction dans le monde, où un très petit pourcentage sont des usines de petite ou de moyenne taille. Quelques petits liquéfacteurs d'une capacité de 200 kg d'hydrogène liquide par jour (8 kg/h) sont utilisés pour la recherche et

quelques liquéfacteurs de taille moyenne (125-500 kg/h) sont en fonction aux États-Unis, en Europe et au Japon.^v Afin de réduire le coût de production de l'hydrogène liquide, surtout dans les sites éloignés localisés près des sources d'énergies renouvelables, il est essentiel de rendre les liquéfacteurs de petite taille plus efficaces.

1.4 Liquéfaction de l'hydrogène

Dans le cycle de Carnot (voir le figure 1-1) la pression requise à la température ambiante (au point 1), pour assurer que le gaz passant à travers le détendeur soit liquéfié (au point f), est extrêmement élevée, de l'ordre de 10^7 psi (70 000 MPa) pour l'azote. Actuellement, il n'existe aucun compresseur pouvant produire cette pressionⁱⁱⁱ. Les liquéfacteurs réels utilisent donc des processus additionnels pour atteindre la liquéfaction.

Pour la liquéfaction de l'hydrogène à petite échelle, l'hydrogène comprimé est prérefroidi à l'aide d'azote liquide. Le gaz circule ensuite à travers des échangeurs de chaleur et est finalement détendu à travers un orifice isenthalpique Joule-Thomson (l'effet Joule-Thomson est décrit en annexe B). Le gaz refroidi par l'expansion Joule-Thomson qui n'est pas liquéfié sert à prérefroidir le gaz comprimé qui pénètre dans le système. Le prérefroidissement peut aussi être effectué avec d'autres gaz comme l'hélium. Ce type de processus se situe dans la catégorie des cycles Linde-Hampson.

Pour augmenter l'efficacité, les turbines sont introduites dans les liquéfacteurs de plus grande échelle servant à détendre un grand pourcentage du gaz pressurisé. Ce gaz, maintenant à très basse température, est dévié vers un échangeur de chaleur et est utilisé pour prérefroidir le gaz à haute pression avant son expansion Joule-Thomson. Un schéma du cycle Claude est présenté dans la figure 1-3.

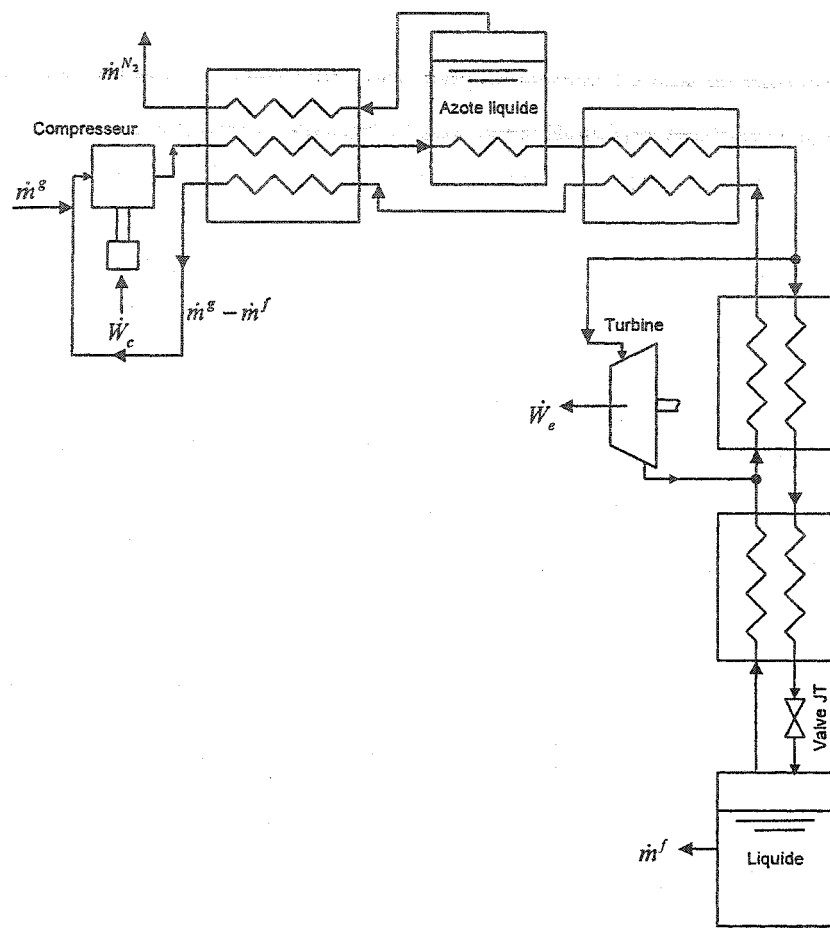


Figure 1-3 - Cycle Claude utilisant le refroidissement avec l'azote liquide

Comparé à des expansions simples, les turbines produisent une plus grande chute de température pour une même chute de pression. De l'énergie est enlevée du gaz sous la forme de travail et il en résulte une chute de température importante. Pour assurer un rapport de détente important et pour éviter la présence de deux phases (gaz et liquide) à la sortie de la turbine, la pression à l'entrée doit être suffisamment élevée, soit environ 50 atm^{vi} (5 MPa). Comme dans tous les systèmes, une série d'échangeurs de chaleur est requise pour descendre la température du gaz suffisamment avant son expansion Joule-Thomson. Seulement une portion du gaz est liquéfiée par la dernière expansion, et donc, le liquide produit est soutiré et le gaz restant est renvoyé vers les échangeurs de chaleur.

Les nombreuses variations du cycle de Claude sont les cycles de réfrigération les plus utilisés actuellement. Les variations peuvent inclure le nombre de turbines et d'échangeurs de chaleur, le refroidissement avec de l'azote liquide ou autres gaz et la circulation intégrée ou séparée avec l'hydrogène ou d'autres gaz (l'hélium, l'azote, etc.). Cependant, d'autres technologies non conventionnelles sont parfois employées pour développer des alternatives à la compression traditionnelle.

1.4.1 À la fine pointe de la technologie

1.4.1.1 La réfrigération magnétique

La réfrigération magnétique est basée sur l'effet magnétocalorique de matériaux utilisés à des températures proches de leur température de transition. C'est-à-dire que l'absorption et l'élimination de la chaleur se fait par le changement de température produit (l'effet magnétocalorique) par la magnétisation/démagnétisation adiabatique du matériau réfrigérant. La différence essentielle entre la réfrigération par compression et la réfrigération magnétique (RM) est la quantité d'énergie perdue durant le cycle de réfrigération. Dans le cas des réfrigérateurs classiques, la compression et l'expansion des gaz sont à l'origine de pertes d'énergie importantes, alors qu'il n'y en a pratiquement pas durant les cycles de magnétisation/démagnétisation adiabatiques. L'efficacité d'un système de RM pourrait donc être plus élevée que celui avec compression. D'autres avantages du procédé RM sont le faible encombrement et une fiabilité supérieure grâce à l'utilisation de réfrigérants solides plutôt que de gaz et à la réduction du nombre de composantes mobiles et de leur vitesse. Le désavantage majeur de cette technologie réside dans l'utilisation des aimants supraconducteurs pour produire les champs magnétiques élevés requis pour la réfrigération. En plus, une haute efficacité de régénérateur est requise pour qu'un système soit au moins aussi efficace que la technologie conventionnelle^{vii}.

1.4.1.2 La réfrigération thermoacoustique

Une autre alternative à la compression et l'expansion mécanique est la réfrigération thermoacoustique basée sur la conversion de l'énergie thermique directement en énergie acoustique sous forme d'ondes de pression de grande amplitude : les ondes acoustiques. Une source fournit la chaleur à un système de tuyauterie remplis d'hélium pressurisé et une série d'échangeurs de chaleur, ce qui crée un gradient de température et par conséquent une onde de pression oscillante dans l'hélium. L'onde est convertie par la suite en puissance de refroidissement à des températures cryogéniques par un réfrigérateur à tuyau de pulsation. Ces systèmes sont déjà utilisés pour la liquéfaction du gaz naturel. Leurs avantages résident dans l'absence de pièce mobile qui rend pratiquement illimitée la vie du système et le fait que la chaleur alimentant le système peut venir de n'importe quelle source^{viii}. De plus, les composantes de ce système sont relativement peu coûteuses. À ce point, due à l'énergie requise, ces systèmes sont encore trop inefficaces pour être compétitifs avec les liquéficateurs conventionnels. Ils sont aussi relativement imposants comparativement à d'autres systèmes de refroidissement et leurs moteurs acoustiques sont dispendieux^{vii}.

1.4.1.3 Autres travaux

Il existe de nombreux autres travaux pour améliorer les cycles de liquéfaction. Par exemple, les améliorations des compresseurs, comme l'utilisation des moteurs linéaires^{viii} et l'amélioration de la forme de roue^{ix}. De plus, les changements des cycles de réfrigération comme liquéficateurs de deux stages de type Brayton « Reverse Turbo »^x, les différents types de turbines comme les turbodétendeurs et des échangeurs de chaleurs plus performants sont d'autres exemples d'améliorations de cycles de liquéfaction.

1.4.2 Qu'est-ce qu'on peut améliorer ?

En général, malgré les avancements de la technologie, les systèmes de liquéfaction à petite échelle devraient être améliorés pour diminuer le prix de l'hydrogène liquide, encourageant ainsi l'utilisation de ce dernier. Des options intéressantes pour

augmenter l'efficacité de liquéfaction sont la réduction des pressions requise pour la compression, la réduction du nombre d'étapes de compression dans le système et le remplacement de l'étape d'expansion Joule-Thomson par un autre processus plus efficace. Le but de ce projet est d'étudier si l'adsorption physique peut être utilisée pour faire ces améliorations.

1.5 L'adsorption

L'adsorption est un phénomène physique où les molécules d'un gaz ou d'un liquide adhèrent à la surface d'un solide. Si le solide (l'adsorbant) est poreux, les molécules du gaz (l'adsorbat) adsorbent sur la surface intérieure des pores. Ce phénomène peut être dit chimique si la molécule adsorbée partage des électrons avec le solide et donc, se lie chimiquement au solide. Ce phénomène peut être également effectué par des forces physiques (des forces van der Waals). Dans le cas de la physisorption, il y a simplement une perturbation dans le nuage d'électrons et en conséquence aucun changement de structure ne se produit. De ce fait, la physisorption est parfaitement réversible et est contrôlée uniquement par les forces intermoléculaires. L'adsorption des gaz de l'hydrogène et de l'azote sur les matériaux carbonés est de type physique.

La figure 1-4 présente la différence entre l'adsorption monocouche et multicouche quand un équilibre physique est atteint entre la phase adsorbée et la phase gazeuse. Dans le cas de la monocouche, une seule couche de molécules peut adhérer sur la surface du solide. Il y a donc un nombre fini de molécules qui peuvent être adsorbé, indépendamment du nombre de molécules et de la pression de la phase gazeuse. Par contre il n'y a pas de limite au nombre de molécules pouvant être adsorbées avec l'adsorption multicouche. Premièrement, il y a des liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant et par la suite entre les molécules de l'adsorbat elles-mêmes. Quand l'hydrogène ou l'azote est adsorbé sur le charbon, au-dessus de la température critique, seulement l'adsorption monocouche est observée.

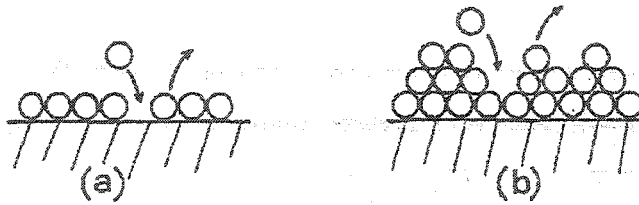


Figure 1-4 - Équilibre dans la monocouche et la multicouche^{xi}

L'adsorption est un phénomène exothermique, impliquant que la chaleur se dégage lorsqu'une molécule est adsorbée à la surface du solide. Le phénomène inverse, la désorption où les molécules se dégagent de la surface du solide, est endothermique, diminuant ainsi la température globale du système. Il serait intéressant d'étudier la possibilité d'utiliser ces échanges thermiques pour des systèmes de liquéfaction.

1.6 Adsorption pour la liquéfaction

1.6.1 Technologies existantes

Profiter de l'adsorption pour la réfrigération n'est pas une idée nouvelle. Plusieurs systèmes de refroidissement, surtout à bas débit, utilisent l'adsorption comme moyen de compression. En ajoutant de la chaleur à un système adsorbant, le gaz est pressurisé^{xii}. Ce gaz comprimé est évacué du lit adsorbant et est par la suite utilisé dans les cycles de réfrigération conventionnels. L'avantage de ces systèmes est l'absence de pièces mobiles et leur efficacité à petite échelle. Souvent la chaleur perdue par d'autres processus industriels est utilisée pour produire cette adsorption.

1.6.2 Notre idée

Contrairement à la pratique conventionnelle qui utilise des échanges de chaleur pour provoquer un changement de pression, nous tenterons ici de changer la pression pour faire varier la température dans un système d'adsorption. Au lieu d'un liquéfacteur conventionnel qui comprend simplement des étapes de compression et d'expansion, un adsorbant de charbon pourrait être ajouté à chacune de ces étapes. Due à la nature exothermique de l'adsorption, cela produirait une chute de température ($\Delta T = T_2 - T_1$) plus importante que le ΔT produit sans adsorption pour

un même écart de pression ($\Delta P = P_2 - P_1$) créé par le compresseur. Cela produit un liquéfacteur qui atteint la même température finale (la température de liquéfaction pour le gaz en question), mais avec moins d'étapes de compression, rendant le système plus efficace. Une autre option, en conservant le même nombre d'étapes de compression, est la réduction de la pression atteinte par le compresseur (P_2) dans chaque étape puisque le ΔT est plus grand. Une troisième option est le remplacement de l'étape isenthalpique d'expansion Joule-Thomson par une étape de désorption.

L'hydrogène est un bon candidat pour ces types de processus parce qu'il est adsorbé efficacement par les matériaux carbonés tels que les nanotubes de carbone et le charbon activé. De plus, le charbon activé est un matériel peu coûteux et facilement disponible.

1.6.3 Le projet

Le but de ce projet de maîtrise est de quantifier la chute de température atteinte avec une expansion et désorption et, par la suite, de vérifier si cette chute de température est plus importante que la chute atteinte avec l'expansion et l'effet Joule-Thomson. Ces résultats pourraient être utilisés pour la conception d'un système de liquéfaction basé sur l'adsorption.

Pour calculer une chute de température, il faut étudier la thermodynamique de l'adsorption, un domaine toujours l'objet de controverses à ce jour. Ceci ne peut pas être fait sans comprendre la dynamique du système d'adsorption choisi. Le projet est donc divisé en deux phases. La première phase comprend la mesure des isothermes d'adsorption, la modélisation et les analyses de la thermodynamique de ces isothermes. Le résultat de la première phase est le développement des équations qui décrivent les changements théoriques de température d'un système d'adsorption en fonction des changements de la pression dans la phase gazeuse. Par la suite, ces résultats sont comparés avec l'effet Joule-Thomson. La deuxième phase du projet est la comparaison de ces chutes de température théoriques avec celles atteintes dans un système réel en laboratoire.

Toutes les expériences de laboratoire sont réalisées avec l'azote au lieu de l'hydrogène. L'azote a un comportement similaire à l'hydrogène en termes d'adsorption sur le carbone, mais il est plus économique et plus simple à manipuler dans le laboratoire. Si les résultats des études avec l'azote sont prometteurs, ils pourront être appliqués à l'hydrogène par la suite. Le charbon activé en granules a été choisi comme adsorbant parce que ce matériau a une haute surface spécifique et est reconnu pour adsorber efficacement des gaz. De plus, les granules sont fabriqués et caractérisés sur place à l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH).

2 Phase I – isothermes

Puisqu'il y a un manque d'information dans la littérature pour faire des analyses thermodynamique directement à partir des données publiées sur le système charbon activé/azote, il faut commencer par mesurer des isothermes d'adsorption expérimentalement. Par la suite, les isothermes seront modélisées et des analyses thermodynamiques seront effectuées.

2.1 Mesures des isothermes

Les quantités d'azote qui peuvent être stockées dans la phase adsorbée doivent être mesurées avant que des analyses de la thermodynamique soient possibles. Les isothermes d'adsorption décrivent la densité de la phase adsorbée (le nombre de molécules adsorbées) en fonction de la pression de la phase gazeuse dans le système à température constantes et à une pression d'équilibre.

Dans un système fermé, l'adsorption est quantifiée en mesurant la chute de pression du gaz dans un volume connu (méthode de mesure volumétrique), en mesurant le gain de la masse de l'adsorbant due aux molécules adsorbées (méthode de mesure massique) ou en utilisant d'autres méthodes^{xiii}. Des mesures similaires peuvent être utilisées pour un système ouvert. Un banc d'essai pour mesurer les isothermes avec la méthode volumétrique a été utilisé pour mesurer dix isothermes pour des pressions jusqu'à 7 MPa entre 93 K et 173 K avec des incréments de 20 K et jusqu'à 298 K avec des incréments de 25 K.

La méthode volumétrique consiste à faire une détente d'un gaz pur à partir d'un réservoir de référence de volume connu V^{ref} vers un réservoir évacué qui contient un échantillon du solide adsorbant propre de masse connue m^{solide} .

2.1.1 Banc d'essai

Les isothermes d'adsorption de l'azote sur le charbon activé ont été mesurées à l'aide d'un banc d'essai construit à l'origine pour l'hydrogène nécessitant une adaptation et un calibrage pour l'azote. Ce banc d'essai est composé de trois thermocouples de

type cuivre vs. cuivre-nickel, une jauge de pression de 0 à 500 psi de Dresser (HPO-4438) et une jauge de pression de 0 à 2000 psi de Heise (HPO-2959), d'un contrôleur de débit massique de MKS (1261C), d'un lecteur de débit massique Omega (FMA-78P2) et de deux cellules d'environ 150 ml en acier inoxydable, une contenant l'adsorbant de masse connue à température contrôlée et l'autre ne contenant pas d'échantillon adsorbant servant de référence et gardée à la température ambiante. Ces deux cellules sont présentées à la figure 2-1.

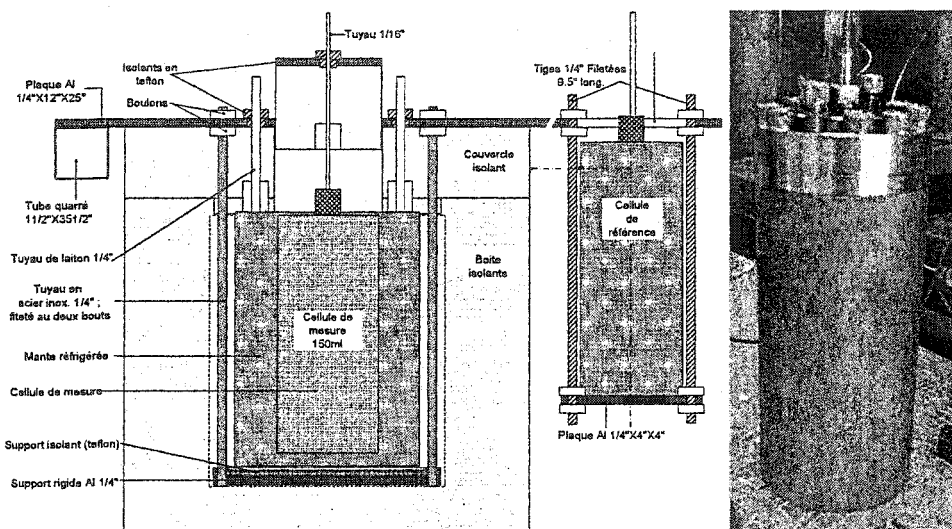


Figure 2-1 - Cellules de mesure et référence

Le banc d'essai permet de mesurer des isothermes de 77 K à 350 K et d'atteindre une pression de 7 MPa. Il est présenté à la figure 2-2 et dans le schéma 2-4.

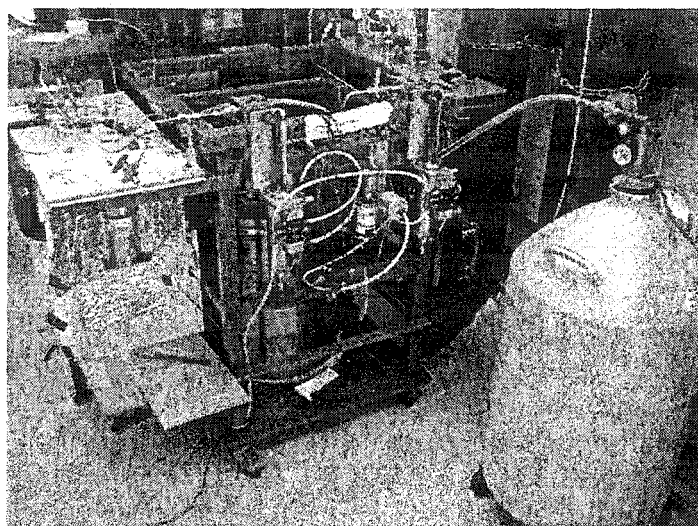


Figure 2-2 - Banc d'essai pour les isothermes d'adsorption à l'IRH

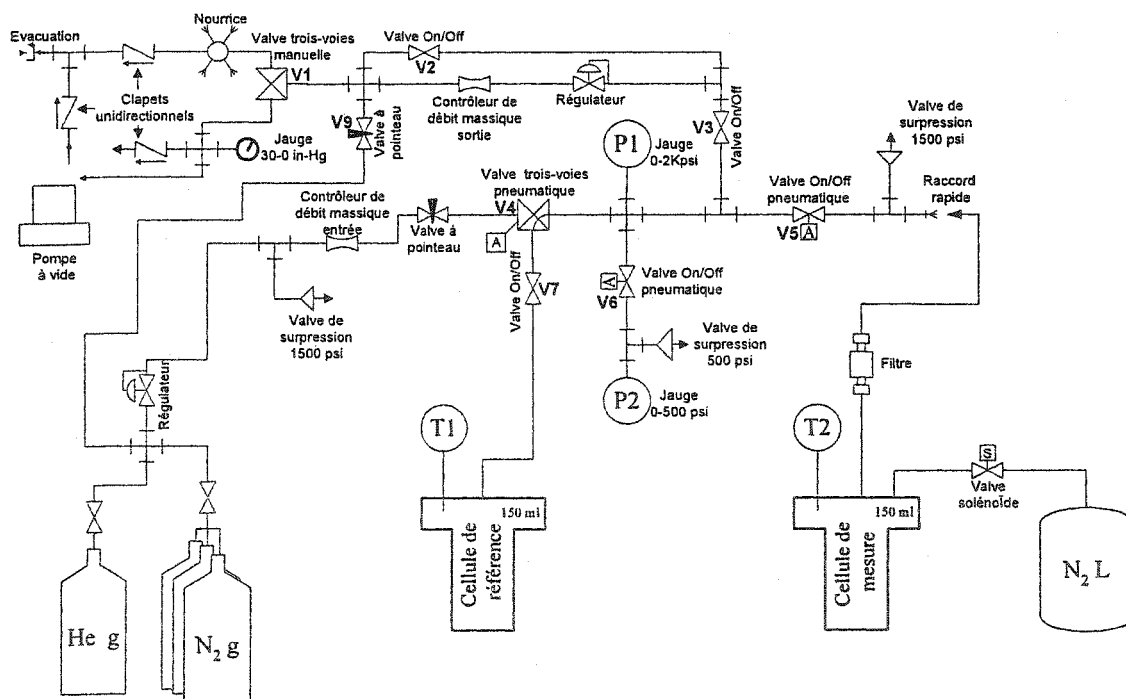


Figure 2-3 - Schéma du banc d'essai

Un thermocouple cuivre vs. cuivre-nickel est placé à l'intérieur de la cellule de mesure et un autre est situé sur sa paroi extérieure. À partir de ces deux mesures

captées avec une carte National Instruments SCXI-1120, un ordinateur contrôle la température de la cellule par le système de chauffage (un fil chauffant électrique Omegalux) ou par le système de refroidissement (azote liquide donc le débit est contrôlé avec une valve solénoïde et circulé à l'extérieur de la cellule). Un troisième thermocouple mesure la température de la cellule de référence qui reste à la température ambiante. Un programme écrit avec le logiciel LabView guide l'utilisateur, contrôle la température et la pression du système et fait les calculs appropriés pour obtenir les isothermes d'adsorption en excès.

Un échantillon de granules de charbon activé C034 de 37,6 g a été préparé à l'avance à l'IRH. La surface spécifique de l'échantillon est $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ et la densité est $0,34 \text{ ml/g}$. Des informations plus détaillées sont présentées dans l'annexe C.

2.1.2 Procédure et résultats

2.1.2.1 Détermination du volume mort

Le volume mort V^{mort} est le terme donné au volume occupé par le solide, dans le cas présent le carbone, qui est donc non disponible pour l'adsorption. Pour déterminer ce volume, l'hélium est normalement utilisé, car à des températures modérées ($\sim 300 \text{ K}$) et à basse pression, il n'adsorbe pas^{xiii}.

Procédure pour le volume mort

Utilisant le banc d'essai décrit ci-dessus, un programme écrit avec le logiciel LabView gère la mesure du volume mort. La procédure générale pour faire ces mesures est décrite ci-dessous (référer à la figure Figure 2-3) :

1. Évacuer avec une pompe à vide tous les gaz pouvant se trouver dans le système de mesure (entre les valves 3 et 4) tout en laissant les valves 5 et 7 ouvertes.
2. Fermer la valve 5.
3. Remplir le volume de référence avec l'hélium. L'équilibre une fois atteint, mesurer la pression P_1 et la température T_1 .

4. Ouvrir la valve 5 et laisser le gaz se dilater dans la cellule de mesure. L'équilibre une fois atteint, mesurer la pression P_2 et la température T_2 .
5. Répéter les étapes 1 à 4 plusieurs fois pour s'assurer que les résultats sont valables et peuvent être reproduits.

Calculs du volume mort

Les calculs du volume mort sont basés sur l'équation d'état :

$$PV = nZRT, \quad (3)$$

où P est la pression, V est le volume, n est le nombre de moles de gaz, Z est la compressibilité, R est la constante des gaz et T est la température.

Les étapes de calcul sont les suivantes :

- A. Calculer la quantité de gaz dans le système (n_1) à partir des données de l'étape 3 et du volume de référence V^{ref} :

$$n_1 = \frac{P_1 V^{ref}}{Z_1 R T_1}. \quad (4)$$

- B. Calculer le volume mort V^{mort} après expansion à partir des données de l'étape 4 et de V^{ref} et le volume de mesure V^{mes} :

$$V^{ref} + (V^{mes} - V^{mort}) = \frac{n_1 Z_2 R T_2}{P_2}, \quad (5)$$

$$V^{mort} = V^{ref} + V^{mes} - \frac{n_1 Z_2 R T_2}{P_2}. \quad (6)$$

Le volume mort calculé dans les expériences est de 128,0 ml pour un volume de cellule de mesure vide de 144,0 ml.

2.1.2.2 Isothermes

La quantité de gaz adsorbée sur un échantillon solide est représentée par les isothermes : ce sont des graphiques montrant la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression tout en conservant la température constante. Pour obtenir une bonne

idée du comportement de l'adsorbat dans le système, on mesure une grande quantité d'isothermes de façon à couvrir une large plage de température.

Procédure et calculs des isothermes

Utilisant le banc d'essai décrit dans la section 2.1.1, un programme écrit avec LabView gère la mesure des isothermes. La procédure générale pour faire ces mesures est décrite ci-dessous (référer à la figure Figure 2-4).

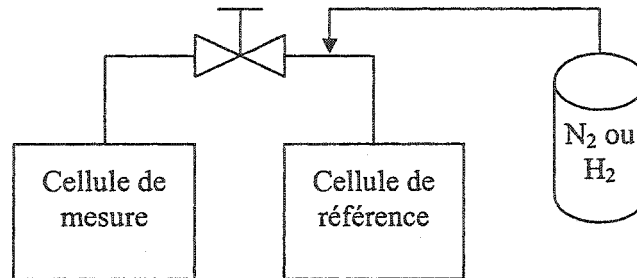


Figure 2-4 - Schéma de mesure des isothermes

1. La cellule de mesure (à une température prédéterminée) contient un échantillon de charbon de masse et de volume connus. La cellule de référence ne contient pas d'échantillon.
2. En gardant la cellule de mesure sous vide, remplir la cellule de référence à une pression donnée (P_1).
3. Calculer la quantité de gaz dans le système par la loi des gaz :

$$PV=nZRT \rightarrow n_1=P_1V^{\text{ref}}/ZRT.$$

4. Ouvrir la valve entre les cellules de référence et de mesure, dilatant le gaz et remplissant la cellule de mesure. Laisser le système atteindre l'équilibre et noter la nouvelle pression (P_2).
5. À partir de cette pression, calculer la quantité de gaz après dilation comme dans l'étape 3.

$$n_2=P_2(V^{\text{ref}}+V^{\text{mes}})/ZRT.$$

6. La différence entre la quantité de gaz dans le système avant et après la dilation est attribuée à l'adsorption. On la définit comme l'adsorption en excès : $n^e = n_1 - n_2$.
7. Refaire les étapes 2 à 6 en augmentant la pression à chaque nouveau point de façon à couvrir la plage de pression nécessaire à bien caractériser l'adsorption du couple adsorbat/adsorbant.
8. Tracer une courbe de la quantité adsorbée en excès en fonction de la pression après expansion P_2 pour la température donnée.
9. Répéter les étapes 1 à 8 pour chaque température d'isotherme.

Les isothermes d'adsorption en excès obtenues pour l'azote sur le charbon activé sont présentées dans la figure suivante :

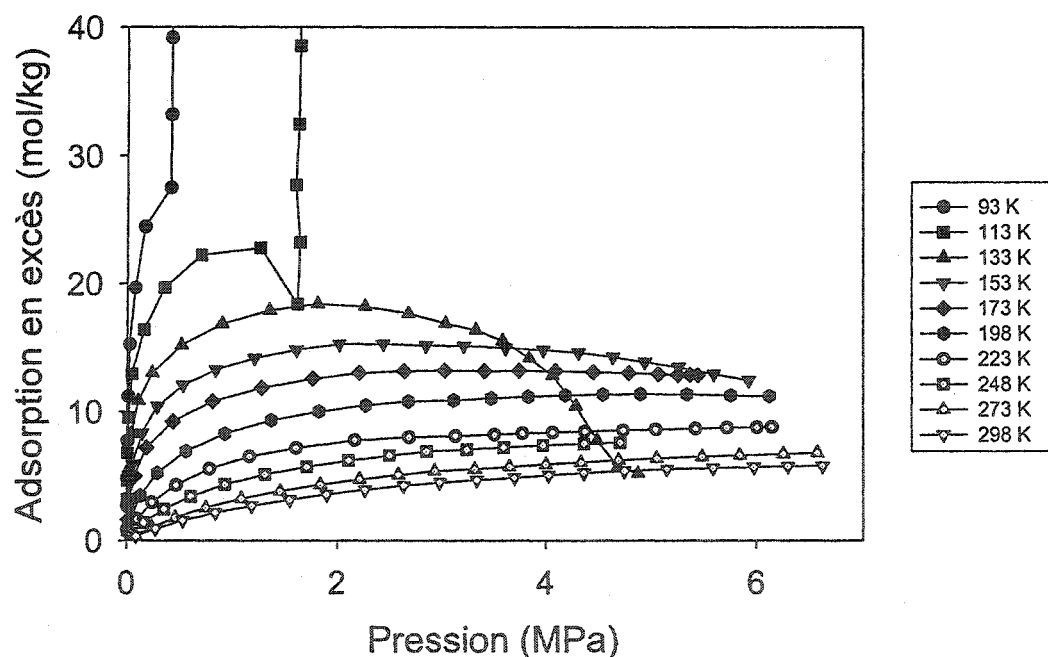


Figure 2-5 - Isothermes de l'adsorption en excès pour l'azote sur charbon activé C034

Les résultats de la mesure de chaque isotherme sont explicités en annexe D.

2.2 La modélisation des isothermes

Tous les nombreux modèles théoriques des isothermes, qui varient dans leur complexité, décrivent l'adsorption totale : le nombre total de molécules adsorbées sur la surface du solide. Cependant, les mesures expérimentales produisent des isothermes de l'adsorption en excès. L'isotherme peut être décrite avec la définition de Gibbs comme étant le nombre total de molécules dans les pores moins le nombre qui seraient présents si les pores étaient remplis de gaz à la même pression d'équilibre, si l'adsorption ne se produisait pas :

$$n^e = n^T - V^p \rho^g, \quad (7)$$

où n^e est la quantité adsorbée en excès, n^T est la quantité adsorbée totale, V^p est le volume poreux du solide adsorbant et ρ^g est la densité de la phase gazeuse.

2.2.1 La loi de Henry

À la limite où la pression partielle de la phase gazeuse approche zéro, tous les systèmes d'adsorption obéissent à la loi de Henry. La loi prédit que la concentration d'un soluté volatil dans une solution sera proportionnelle à sa pression partielle. Ceci est interprété pour un système d'adsorption :

$$\lim_{n^{(s)} \rightarrow 0} n^{(s)} = k_H p = K_H p A, \quad (8)$$

où $n^{(s)}$ est le nombre de molécules en solution (ou adsorbé), p est la pression partielle, K_H est une constante de Henry pour une solution et pour l'adsorption et A est la surface du solide^{xiv}.

2.2.2 Types d'isothermes

Plusieurs modèles existent pour prédire le comportement de la phase adsorbée à de plus hautes densités adsorbées. Normalement, les données expérimentales sont tracées et la courbe résultante est catégorisée pour pouvoir choisir un modèle et effectuer des analyses mathématiques. Les isothermes de l'adsorption totale ont été catégorisées comme type I à type V par Brunauer dans les années 1940. Une sixième catégorie a été ajoutée dix ans plus tard^{xi}. Les six types d'isotherme sont présentés dans la figure Figure 2-6.

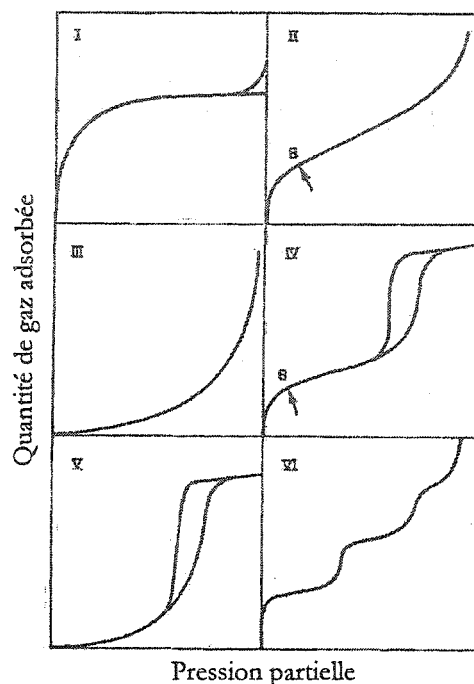


Figure 2-6 - Classification des isothermes^{xv}

L'isotherme de type I décrit l'adsorption de la monocouche qui est typique de l'adsorption physique des gaz dans les micropores, dont le diamètre moyen est moins de 2 nm. Le « genou » de la courbe correspond au remplissage de la monocouche. Le type II correspond au remplissage de la monocouche, indiqué par la flèche, suivi par le remplissage de la multicouche pour les solides non poreux. Le type III est très rare décrivant le cas où les forces adsorbat-adsorbat (gaz-gaz) sont plus fortes qu'adsorbat-adsorbant (gaz-solide). Le plateau final dans l'isotherme type IV correspond au remplissage d'une structure mesoporeuse. Type V est similaire au type III, mais correspond à une structure microporeuse et mesoporeuse. Le type VI est caractérisé par un maximum de trois gradins verticaux, et correspond à une structure uniforme, n'existant pas dans la nature, mais qui est utilisé pour les études théoriques.

Due à la nature microporeuse du charbon activé, l'adsorption supercritique (au-dessus de la température critique de l'adsorbat) de l'hydrogène et de l'azote sur ce matériel montre un comportement similaire à l'isotherme de type I. Deux exemples

des modèles des isothermes de l'adsorption totale qui s'appliquent aux isothermes de type I et qui ont été examinés dans le cours de ce projet sont présentés dans les sections qui suivent.

2.2.2.1 Le modèle de Langmuir

À cause de sa simplicité, un des modèles utilisé le plus couramment pour décrire mathématiquement l'adsorption totale est le modèle de Langmuir; celui-ci correspond au remplissage d'une monocouche. Le modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque molécule est adsorbée sur un site actif d'adsorbant;
- Chaque site n'adsorbe qu'une molécule; et
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation qui représente l'adsorption en fonction de la pression à une température constante est la suivante :

$$\theta = \frac{n^T}{n^{\max}} = \frac{CP}{1 + CP}, \quad (9)$$

où θ est le remplissage relatif des micropores et n^{\max} est la quantité maximum de molécules adsorbées, correspondant à la saturation de la monocouche. Le paramètre C est la constante de Langmuir qui est une fonction de la température de l'isotherme :

$$C = \frac{1}{P^{\text{ref}}} \exp\left(\frac{A}{R}\right) \exp\left(\frac{-B}{RT}\right), \quad (10)$$

où P^{ref} est la pression du gaz à l'état de référence des gaz parfaits (1 bar = 0,1 MPa), A est l'entropie molaire au point de saturation et B est l'enthalpie de l'adsorption^{xvi}.

Normalement, le modèle Langmuir est utilisé pour représenter le comportement d'un système d'adsorption microporeux à hautes températures. Le comportement d'un système d'adsorption change en baissant la température et ce modèle devient de moins en moins applicable à basse température. L'application du modèle Langmuir aux données expérimentales est décrite en annexe E.

2.2.2.2 Le modèle de Dubinin-Astakhov

Un deuxième modèle qui s'applique aux systèmes microporeux de type I, mais qui décrit plus précisément le comportement de la phase adsorbée à basse température, est le modèle Dubinin-Astakhov (D-A). Le modèle est basé sur l'hypothèse qu'en adsorbant, les molécules remplissent des volumes poreux, comparativement à l'hypothèse de Langmuir dont l'adsorption se fait en couches sur une surface de deux dimensions. Donc, la phase adsorbée dans le modèle D-A prend la forme d'un liquide ou d'un gaz extrêmement comprimé. Le modèle, décrit par l'équation (11), a été développé pour estimer le volume microporeux et est basé sur une distribution de la taille des pores de type Weibull^{xv} :

$$\frac{n^T}{n^{\max}} = \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon} \right)^m \ln^m \left(\frac{P^0}{P} \right) \right], \quad (11)$$

où m est une constante du modèle D-A, relié à la distribution de pores du solide, P^0 est la pression de référence et ε est l'énergie caractéristique de l'adsorption, une constante du modèle D-A. m , P^0 et ε sont toutes des constantes qui dépendent de la température de l'isotherme.

L'énergie caractéristique ε est dérivée du potentiel d'adsorption de Polanyi et a été définie par Dubinin comme le travail différentiel molaire d'adsorption. ε est calculé avec l'équation suivante^{xv} :

$$\varepsilon = -RT \ln \frac{P}{P^{\text{sat}}}, \quad (12)$$

où P^{sat} est la pression de saturation, la pression quand $n^T = n^{\max}$.

L'application du modèle D-A aux données expérimentales est décrite dans le premier article présenté en chapitre 3. Cet article inclut les mesures des isothermes d'adsorption avec azote et charbon activé, les résultats expérimentaux et la modélisation avec le modèle de Dubinin-Astakhov.

Il existe de nombreux autres modèles pour représenter le comportement de la phase adsorbée. Peu importe le modèle choisi, une bonne compréhension de la dynamique d'adsorption aide à mieux interpréter la thermodynamique d'un système d'adsorption. Ce sujet est étudié dans la section suivante.

2.3 La thermodynamique d'adsorption

Puisque l'adsorption est un phénomène exothermique, les échanges de chaleur peuvent devenir des facteurs très importants dont il faut tenir compte dans la conception d'un système d'adsorption. Dans le cas présent, la compréhension de la thermodynamique est reliée d'une manière intrinsèque à la conception d'un cycle de liquéfaction. Malheureusement, la compréhension de la thermodynamique d'adsorption est moins développée que la thermodynamique d'autres systèmes physiques.

Le but principal de ce projet était l'étude de la thermodynamique de l'adsorption. Cette étude est décrite dans les deux articles qui ont été rédigés pour publication.

3 Article 1

Les pages suivantes présentent le premier article, à paraître dans le journal *Langmuir* et intitulé « Adsorption of Nitrogen on Granular Activated Carbon: Experiment and Modelling ». Le tiré à part est présenté dans l'annexe F. Dans l'article, les paramètres suivants sont changés :

Tableau 3-I - Changements de paramètres

Article 1	Mémoire
n_{ex}	n^c
n_{abs}	n^T
V_p	V^p
q	q^g
n_{max}	n^{max}
$B'(T)$	B'
$C'(T)$	C'
$D'(T)$	D'

L'article 1 en plus de décrire la mesure et la modélisation des isothermes de l'adsorption de l'azote sur charbon activé, décrit le calcul de la chaleur isostérique de l'adsorption. On y présente également le développement d'une expression pour l'énergie d'adsorption basée sur le modèle Dubinin-Astakhov et le calcul de cette énergie avec les résultats expérimentaux. L'annexe G présente l'équation d'état des coefficients du viriel. Les calculs d'erreurs sont présentés en annexe H.

Résumé article 1

Afin de concevoir un système d'adsorption, il est essentiel de bien comprendre les propriétés d'adsorption du système en question. Depuis quelques années, un grand intérêt est porté au phénomène d'adsorption supercritique. Cependant, les effets de chaleur dans ce genre de système sont peu étudiés.

Dans le but d'analyser le comportement d'un système d'adsorption réel, un couple azote (adsorbat)/charbon activé (adsorbant) a été choisi. Puisque certaines informations requises pour réaliser des analyses de la thermodynamique manquaient dans la littérature, des isothermes d'adsorption en excès ont été mesurées. Le charbon activé a été produit sur place à l'Institut de recherche sur l'hydrogène et dix isothermes ont été mesurées avec la méthode volumétrique, à des températures entre 93 K et 298 K et pour des pressions jusqu'à 7 MPa. Les résultats de ces analyses se situent dans l'intervalle de valeurs prévu.

En se servant des isothermes et de l'équation de Clausius-Clapeyron, la chaleur isostérique, qui représente l'énergie dégagée par l'adsorption à une densité constante, a été calculée. Il a été déterminé que la chaleur isostérique du système varie entre -9.5 kJ/mol et -16 kJ/mol, ce qui correspond aux valeurs prévues. L'énergie d'interaction varie en fonction de la taille des pores. Ainsi, une surface hétérogène, comme celle du charbon utilisé, engendre nécessairement une variation d'énergie.

Par la suite, les isothermes ont été modélisées à l'aide d'une approche basée sur le modèle d'adsorption de Dubinin-Astakhov (D-A). Ce modèle, créé pour représenter l'adsorption totale, a été modifié afin de tenir compte de l'adsorption en excès. Cette approche inclut le modèle du viriel qui permet d'estimer la densité de la phase gazeuse. Cette modélisation a fourni une bonne estimation pour toutes les isothermes supercritiques. Les calculs ont montré une certaine tendance entre l'énergie caractéristique de D-A et la température de l'isotherme. Finalement, une expression, basée sur le modèle de D-A, a été développée. Cette dernière décrit l'énergie différentielle de l'adsorption en fonction de la pression de la phase gazeuse du système utilisant l'énergie caractéristique. L'énergie calculée à l'aide de cette

expression varie entre -8 kJ/mol et -15 kJ/mol en fonction de la pression et de la température de l'isotherme.

Adsorption of Nitrogen on Granular Activated Carbon: Experiment and Modeling

*Annalise M. Czerny, Pierre Bénard, Richard Chahine**

Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières
3351, boulevard des Forges, C.P. 500 Trois-Rivières (Québec) G9A 5H7 Canada

*Corresponding author

Abstract

A carbon adsorbent was produced and used to volumetrically measure nitrogen adsorption isotherms from 93 K to 298 K and up to 7 MPa. The isosteric heat of adsorption was determined to range between -9.5 kJ/mol and -16 kJ/mol. The excess adsorption isotherms were modeled using an approach based on a modified Dubinin-Astakhov adsorption model, adapted for excess adsorption, which provided an accurate fit for all supercritical isotherms. An expression for the differential energy of adsorption as a function of pressure was developed using the Dubinin-Astakhov isotherm. The energy of adsorption for the isotherms measured was found to range from -8 kJ/mol to -15 kJ/mol as a function of pressure.

Introduction

In order to design effective adsorption systems, an understanding of both the adsorption properties and the thermodynamic behaviour of the system is critical. The phenomenon of supercritical adsorption has been thoroughly investigated for the past number of decades. Heat effects, though often an integral part of the design of adsorption systems, have been studied to a much lesser degree. A precise and unambiguous formulation of the thermodynamics of excess adsorption remains to this day the subject of debate^{xvi}.

In order to investigate both the behaviour and the thermodynamics of adsorption, a nitrogen (adsorbate)/activated carbon (adsorbent) pair was chosen. The published literature did not provide the entire key data needed to successfully execute a thermodynamic modeling task using the chosen materials. Excess adsorption isotherms of this system were therefore measured from 93 K to 298 K and from 0 to 7 MPa in order to deduce its thermodynamic properties.

The following sections outline the experimental methodology and the results of the experiments. This is followed by the calculation of isosteric heat of adsorption, the modeling of the adsorption isotherms, and the derivation of an expression for the energy of adsorption. Finally, the results calculated using the latter are presented and discussed.

Experimental Methodology

A volumetric adsorption isotherm test bench, shown in Figure 3-1, was adapted and calibrated for use with 99.998% pure nitrogen from Praxair.

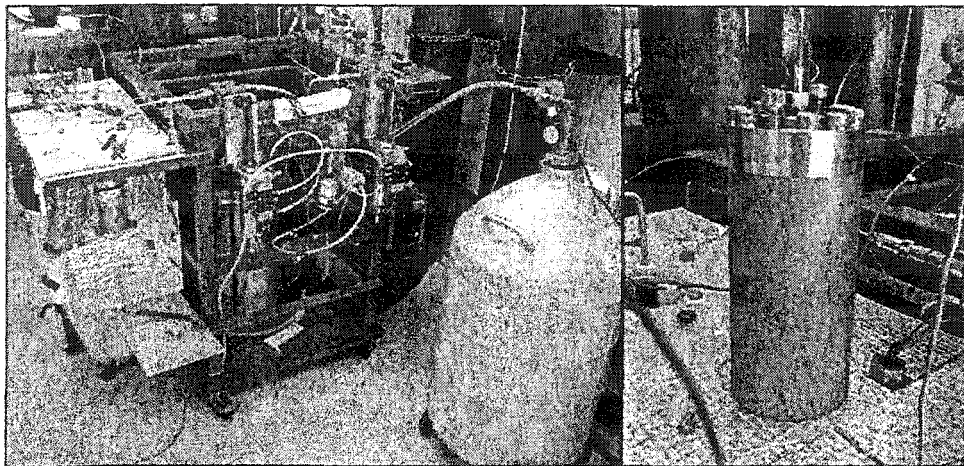


Figure 3-1 - Nitrogen Adsorption Isotherm Test Bench and 150 ml Measuring Cell

The adsorbent used was C034 granular activated carbon prepared onsite by physical activation of coconut shell carbon precursors. With a bulk density of 0.34 g/ml, the 38 g sample of carbon has a specific surface area of 2000 m²/g, as obtained using the BET (Brunauer, Emmett and Teller) method. The sample has a mesoporous volume of 0.45 ml/g, calculated using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model, and a microporous volume of 0.77 ml/g, calculated using the Horvath-Kawazoe (HK) model. A limitation of the HK method, which defines pore width as being the distance between the molecular centre of two opposite pore walls, is that this method tends to underestimate the pore width because the pores are assumed to be either empty or filled. The micropore widths of the solid adsorbent tested primarily range between 5 and 10 Å, however pores were defined as microporous for widths of up to 20 Å. The following figure shows the differential micropore volume distribution for the solid adsorbent tested.

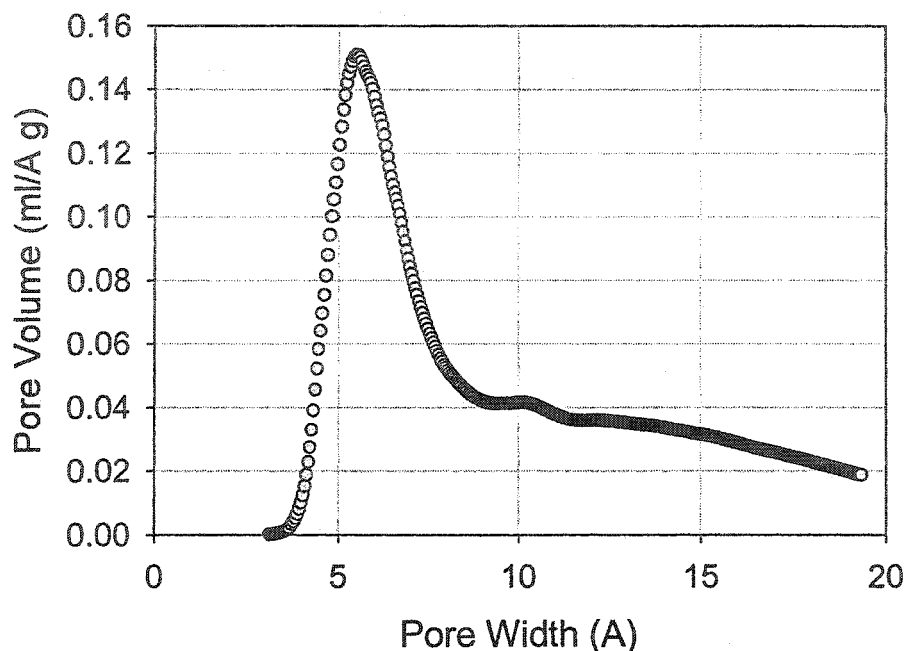


Figure 3-2 - Differential pore volume distribution in the microporous structure of C034 granular activated carbon.

The 150 ml reference cell was kept at room temperature and the temperature of the 150 ml adsorbent-filled measuring cell, shown at the right in Figure 3-1, was kept within ± 3 K for each specified isotherm temperature using simultaneous heating (an electric heating tape) and cooling (circulation of liquid nitrogen) systems controlled by a purpose-built LabVIEW^{xvii} computer program. Isotherm temperatures ranged from 93 K to 173 K with increments of 25 K, followed by increments of 20 K from 173 K to 298 K. All temperatures were measured using copper versus constantan (copper-nickel) thermocouples, which have precisions ranging from ± 1.0 K to ± 2.7 K at the lowest measured temperatures.

Excess adsorption isotherms were measured using the standard volumetric method. The excess amount adsorbed was calculated at each selected temperature for pressures up to 7 MPa. The relationship between surface excess amount and the absolute amount adsorbed is the following:

$$n_{ex} = n_{abs} - V_p \rho, \quad 1.$$

where n_{ex} is the excess amount (mol/kg), n_{abs} is the absolute amount adsorbed (mol/kg), V_p is the total pore volume of the solid adsorbent (m^3/kg) and ρ is the gas phase density (mol/m^3). Real gas densities were calculated from P (Pa) and T (K) measurements using the NIST12 software package^{xviii}. Isotherms of the adsorbed

phase as a function of system pressure were plotted for the range of temperatures selected.

Results

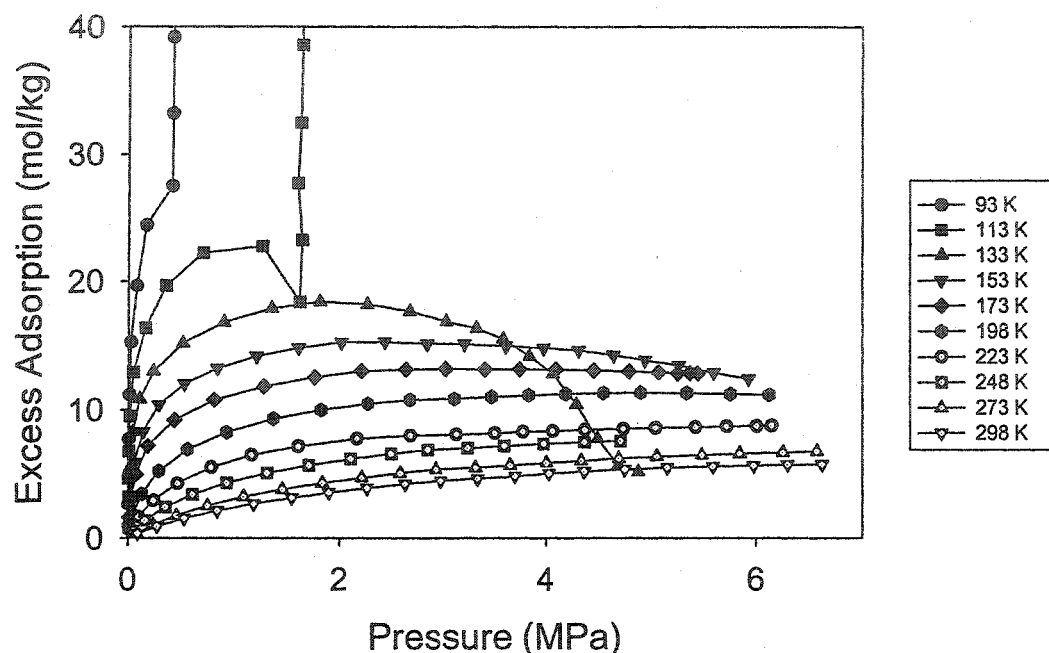


Figure 3-3 - Experimental excess adsorption isotherms for nitrogen on C034 granular activated carbon.

Results of the experimental tests (Figure 3-3) are in the expected range for microporous carbon adsorbents^{xix,xx,xxi,xxii}. The sudden rise in the adsorption density at 93 K and 113 K likely corresponds to adsorption on open surfaces or very large pores. This occurs once the filling of micropores and small mesopores at pressures below vapour pressure is completed. In the 113 K isotherm, this sharp increase in excess adsorption density is preceded by a maximum in the excess adsorption measurement. Maximums are also observed in the excess isotherms from 133 K to 198 K. Maximums correspond to the complete filling of all micropores and small mesopores, after which as bulk density further increases a decrease in the excess amount is observed. Above 198 K, the experimental pressures were not high enough to exhibit a maximum. As expected, the adsorption densities increased at constant pressure with lower temperatures, and the pressure at which the maximum occurred lowered as the isotherm temperature was decreased^{xxiii}. The region of Figure 3-3 corresponding to pressures less than 1 MPa is shown in the figure below.

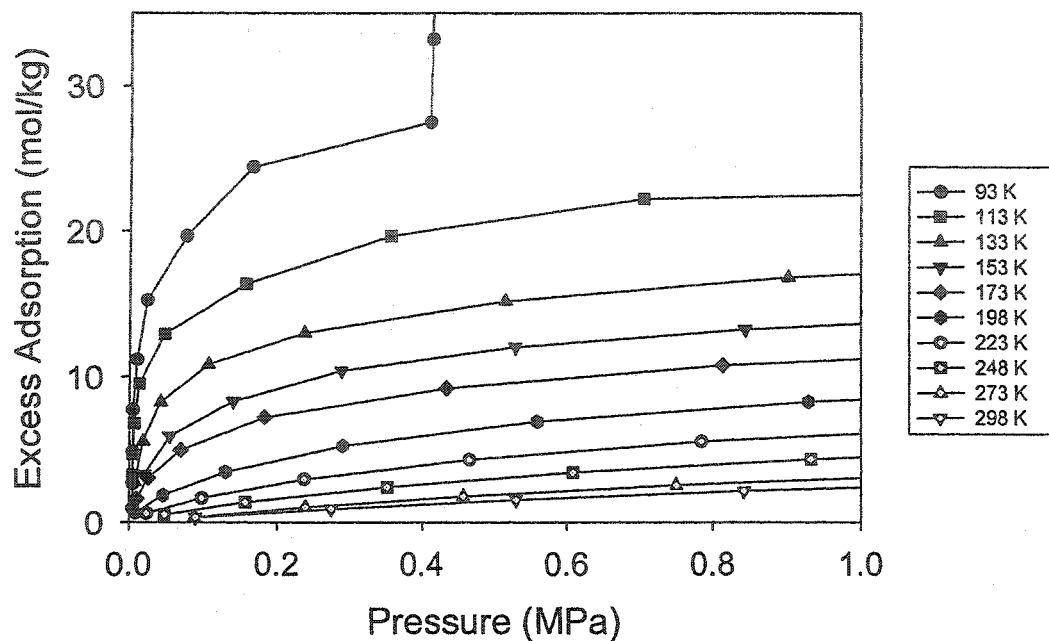


Figure 3-4 - Experimental excess adsorption isotherms for nitrogen on C034 granular activated carbon below 1 MPa.

The Isosteric Heat of Adsorption

The study of adsorption thermodynamics mainly focuses on the calculation of isosteric heat of adsorption. This is defined as the energy needed to add one molecule of adsorbate to the adsorption system at a given adsorption density. For adsorption, this term is negative because the process is exothermic, i.e., heat is released when molecules are adsorbed. The excess isosteric heat, q_{ad} (J/mol) is calculated using the measured excess experimental isotherms and the Clausius-Clapeyron equation:

$$q_{ad} = \left[\frac{d \ln f}{d \left(\frac{1}{RT} \right)} \right]_{n_{ex}}, \quad 2.$$

where f is the fugacity (Pa) at a given excess density, n_{ex} , R is the gas constant (8.314 J/mol K) and T is the temperature. This expression corresponds to the excess differential enthalpy as defined by Myers and Monson^{vi}. This equation is relatively accurate for sub-critical and low-pressure fluids, but may become increasingly erroneous at high pressures because its use implies that the adsorbate behaves as an ideal gas and that enthalpies are constant over the temperature range of interest. The

isosteric heat depends weakly on temperature, being calculated using the slope of $1/T$. This can be seen in the following figure, showing a number of experimental isosteres.

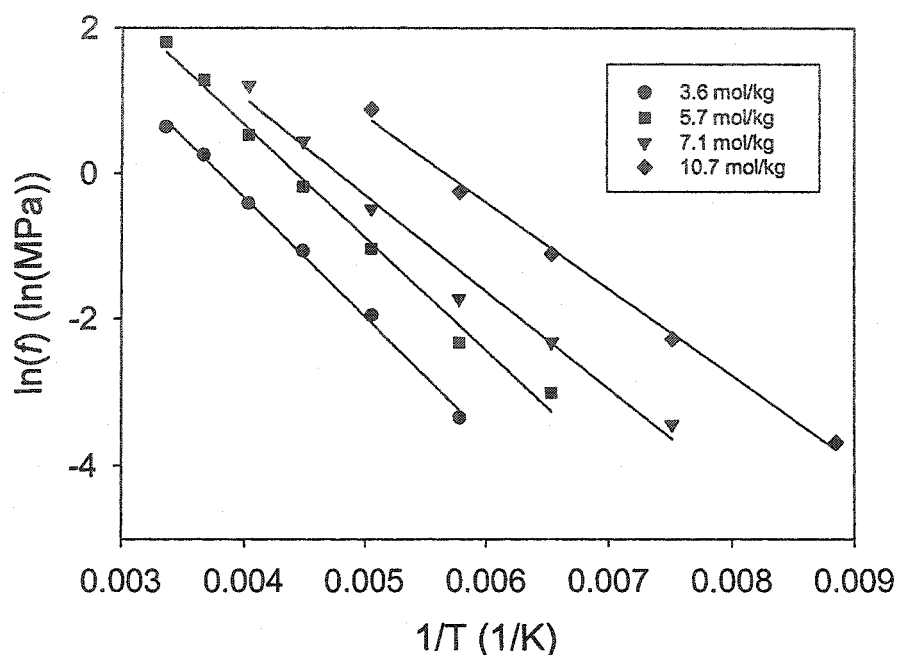


Figure 3-5 – Experimental adsorption isosteres for various excess adsorption densities of 3.6 mol/kg, 5.7 mol/kg, 7.1 mol/kg and 10.7 mol/kg.

The excess isosteric heat can be obtained directly from the slope of the excess adsorption isosteres. The excess isosteric heat of adsorption as a function of excess adsorbed density is shown in Figure 3-6, calculated both by using Equation 2 and by approximating the fugacity by pressure. The pressure approximation yields practically the same results as those predicted by Equation 2, because although at high pressure conditions fugacity and pressure are not equal the energy calculations use the slopes of the natural log of these two parameters. The result is only a very small difference in the heats calculated.

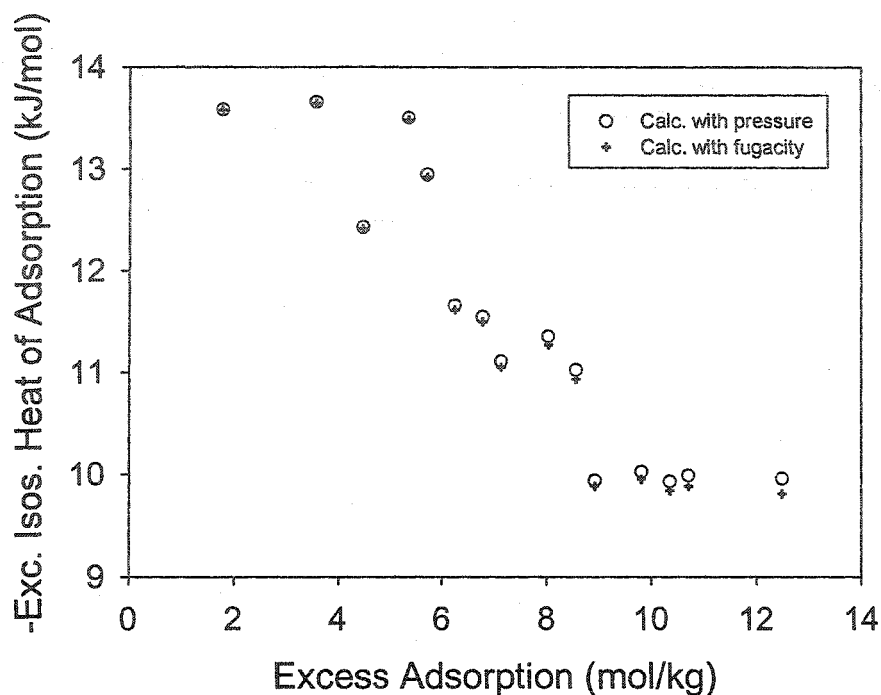


Figure 3-6 - Isosteric heat of adsorption for excess adsorption isotherms of nitrogen on C034 granular activated carbon from 93 K to 298 K.

The excess isosteric heat of adsorption values calculated were those expected, falling within the -6 kJ/mol to -18 kJ/mol range of isosteric heats obtained from the published experimental nitrogen on carbon isotherms of Prasad *et al.*^{xiv} and Zhou *et al.*^{xii}. They also fall within the same range of isosteric heat values published for nitrogen on carbon^{xv,xxv,xxvi}. The published values, however, often only give one average value, as opposed to expressing isosteric heat as a function of density n_{ex} .

Figure 3-6 shows that as excess adsorption increases, the isosteric heat (in absolute quantity) decreases. Two relatively flat regions, at low coverage (2 to 6 mol/kg) and at high coverage (above 9 mol/kg) are connected by a steep decrease. This could possibly be explained by the heterogeneous nature of the solid adsorbent. Initially, when coverage is low, high-energy surface interactions dominate as molecules adsorb onto high-energy sites first, primarily in the microporous structure. This is followed by reduced interactions as these sites become occupied. Finally, as coverage further increases, only low-energy sites are available, such as in the mesoporous solid structure.

Modeling

The Dubinin-Astakhov (D-A) model, developed for the estimation of micropore volume and based on a Weibull pore size distribution in Type 1 isotherms, was chosen to model the behaviour of nitrogen in the adsorption system because it works well for a wide range of temperatures. The equation for estimating the absolute number of moles in the adsorbed phase is the following^{xv}:

$$\frac{n_{abs}}{n_{max}} = \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon} \right)^m \ln^m \left(\frac{P^o}{P} \right) \right], \quad 3.$$

where n_{max} is the modeled maximum amount adsorbed (mol/kg), which does not necessarily correspond to the physical maximum amount adsorbed. m is a fitted parameter (-) while ε is the Dubinin-Astakhov characteristic energy of adsorption (J/mol). P^o is the Dubinin-Astakhov reference pressure (Pa). In the supercritical region, it is difficult to attribute a physical interpretation for P^o ^{xxvii}.

The absolute D-A adsorption model was fit to the experimental excess adsorption results. In order to model the excess amount adsorbed, the following equation, which includes the density and volume of the gas phase, was therefore used:

$$n_{ex} = n_{max} \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon} \right)^m \ln^m \left(\frac{P^o}{P} \right) \right] - \rho V_p. \quad 4.$$

In initial regression fitting, all parameters in the above equation except experimental P and ρ , whose values were calculated using the NIST12 software package^{xxviii}, were allowed to vary.

According to the D-A model, the fitted parameter m should be a small integer that is held constant throughout curve fitting of all isotherms. It was shown that varying m has a significant effect on the values of the other fitted parameters. For the experimental results, m was determined to be equal to 2, which best provided the best compromise for the other parameters. This value corresponds to a Gaussian pore size distribution^{xxv}.

The constant volume of the total gas phase in the porous material, V_p , which includes micro, meso and macropores as well as inter-granular spaces, was estimated to be 0.0019 m³ per kg of carbon (1.9 ml/g), being an average value obtained from the fits to the experimental data at the different isotherm temperatures. This value was held constant during subsequent modeling. Keeping the porous volume constant during modeling has proven to be an accurate way of relating absolute and excess adsorption^{xxviii}. The dead space volume of the sample was initially measured experimentally using helium expansions on the clean adsorbent to be 0.0025 m³/kg (2.5 ml/g), which is somewhat larger than the average value obtained from the fits.

For the supercritical isotherms (temperatures above 126 K), further regressions showed a trend in n_{max} , whose average value of 52.6 mol/m³ was subsequently held constant. This parameter is therefore considered temperature independent, corresponding to the total volume of the micropore system. The value of this maximum adsorption density is close to the density of liquid nitrogen. Consequently, during modeling of the supercritical isotherms, the parameters m , n_{max} and V_p were held constant. For each of these temperatures, P^o and ε were allowed to vary.

For the subcritical isotherms, in the spirit of the Dubinin-Astakhov model, P^o was set to equal the saturation pressure at the temperature concerned. The parameters n_{\max} and ε were calculated while holding P^o constant at 0.46 MPa for 93 K and 1.74 MPa for 113 K. The values n_{\max} and ε obtained for the 93 K isotherm were 3.08 kJ/mol and 26.9 mol/kg, respectively. For the 113 K isotherm, these values were found to equal 4.52 kJ/mol and 23.8 mol/kg. The D-A model used in analysis was fit to the experimental isotherms at 93 K and 113 K only up to the saturation pressure, as the adsorption model does not apply to the condensed phase.

The virial equation of state was used to estimate the real gas density ρ as a function of pressure, resulting in an expression for excess adsorption that is a function of system pressure P and of the converted virial coefficients $B'(T)$ (Pa^{-1}) and $C'(T)$ (Pa^{-2}) and the fitted parameters ε and P^o at temperature T :

$$n_{\text{ex}} = n_{\max} \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon} \right)^m \ln^m \left(\frac{P^o}{P} \right) \right] - \frac{PV_p}{RT(1 + B'(T)P + C'(T)P^2)}, \quad 5.$$

where:

$$B'(T) = \frac{B(T)}{RT} \quad 6.$$

and

$$C'(T) = \frac{C(T) - (B(T))^2}{(RT)^2}. \quad 7.$$

$B(T)$ and $C(T)$ are the second (m^3/mol) and third (m^6/mol^3) virial coefficients respectively, which are functions of temperature. The values for these coefficients were obtained from the NIST12 software package^{xviii}. Density was accurately estimated using the second and third virial coefficients for isotherms from 298 K to 173 K. At the measured isotherm temperatures below 173 K the fourth virial coefficient had to be included in order to accurately portray the gas phase density. The converted fourth coefficient $D'(T)$ (Pa^{-3}) was estimated by curve fitting of the density data to the expanded virial power equation:

$$\rho = \frac{P}{RT(1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3)} \quad 8.$$

The results of the modeling are shown in Figure 3-7, and the parameters calculated for the model at each supercritical isotherm temperature are shown in Table II.

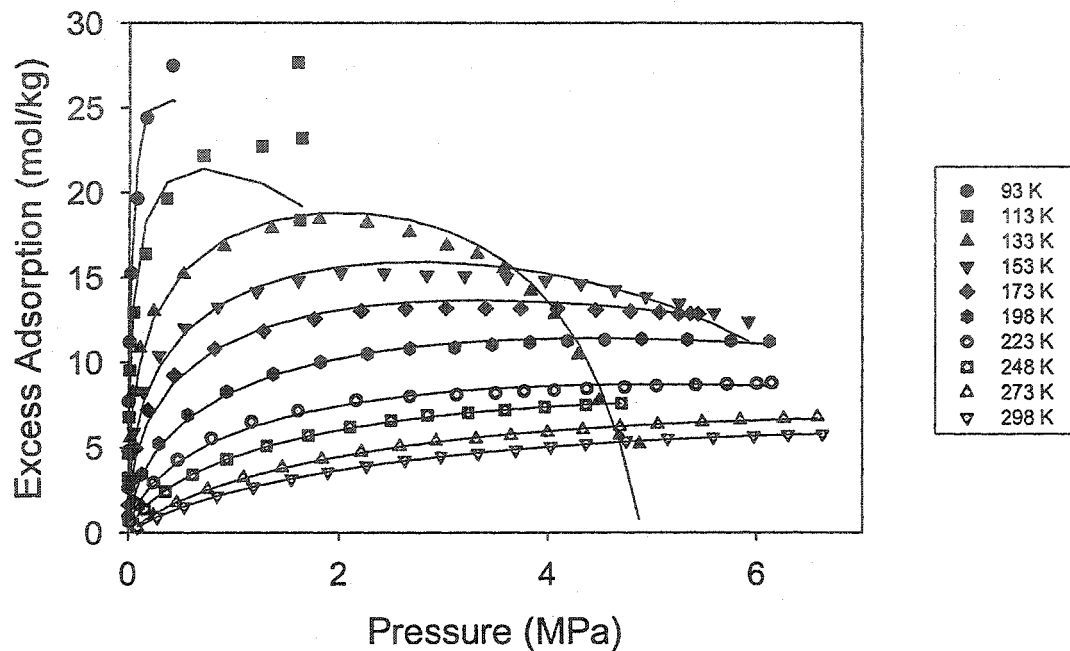


Figure 3-7 - Dubinin-Astakhov model fit (solid lines) to experimental adsorption isotherms (symbols) of nitrogen on C034 granular activated carbon.

Table 3-I - Calculated Supercritical Dubinin-Astakhov Parameters

Temperature K	ϵ kJ/mol	P° MPa
133	8.66	2498
153	9.09	2737
173	10.12	4407
198	10.04	2922
223	10.70	3786
248	10.82	2771
273	10.47	1730
298	11.19	1938

Note the good fit of the model to the experimental data for all temperatures down to 133 K. As P° is a parameter of best fit, it shows inconsistencies as compared to the isotherm temperature, as shown in Table 3-I. Its inconsistencies are likely derived from both the error in experimental measurement, when no clear maximum in the experimental excess adsorption values is evident and the heterogeneous nature of the solid adsorbent, as described below. Additionally, it was shown that the values of P° were heavily dependant on the value of m chosen at the beginning of regression

fitting. When m was raised to equal 3, the already high P^0 values were further increased. Lowering m to equal 1 introduced inconsistencies with temperature in the values of ϵ . Perhaps these parameter inconsistencies provide evidence that the D-A model is not suitable for high pressure adsorption analysis. To confirm this, as opposed to using regression fitting for each isotherm separately, optimization of the regression process should be done, taking into account potential trends with temperature, and perhaps leading to better or more consistent parameter results.

ϵ is the characteristic energy of adsorption, which relates the energy of adsorption to the micropore size distribution of the solid. The values of ϵ calculated were as expected, as they are in the same range as those published^{xxvii,xxix}. There is a trend in ϵ as a function of the isotherm temperature, when during regression fitting ϵ is allowed to vary with temperature, as seen in Table 3-I and Figure 3-8, which shows ϵ for all isotherm temperatures above the critical temperature of nitrogen.

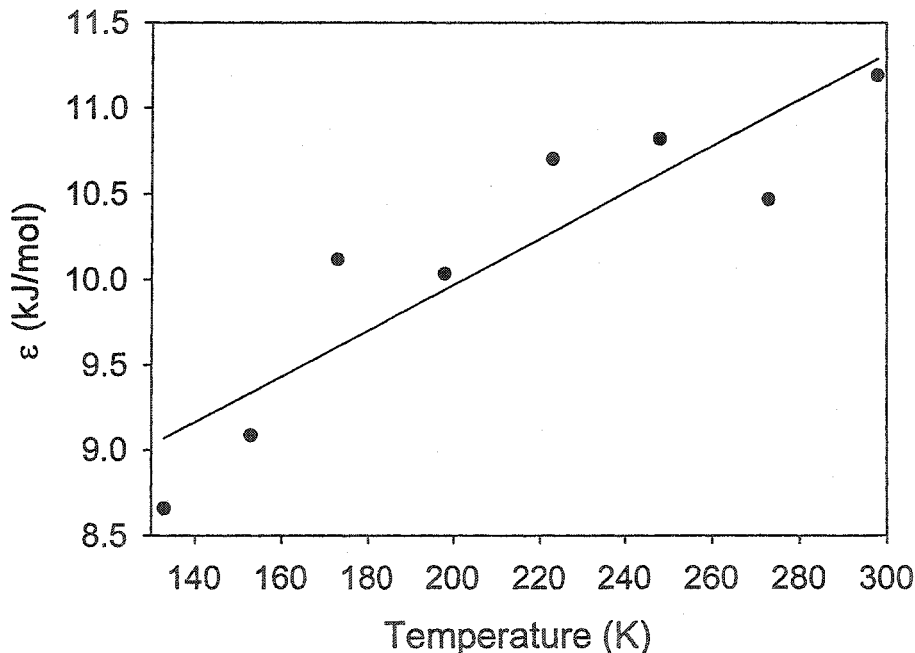


Figure 3-8 - Dubinin-Astakhov characteristic energy of adsorption ϵ for supercritical isotherm temperatures of nitrogen on C034 granular activated carbon.

This variation in supercritical ϵ , from 8.7 to 11.2 kJ/mol, appears to be considerable, having a linear relationship between ϵ (kJ/mol) and temperature (K) of $\epsilon = 7.28 + 0.0135T$. At high temperatures the values of ϵ are within approximately 1 kJ/mol. Ideally, for a strongly heterogeneous solid like the one tested, an overall isotherm model would represent the sum of the contributions from individual pore groups, each having its own characteristic n_{\max} and ϵ^{sv} . In order for following analyses to remain as simple as possible, the solid was considered as a whole, and therefore ϵ

was left to vary with temperature. We hypothesize that the rise in ε with temperature is due to the heterogeneous nature of the solid adsorbent. At high temperatures, where saturation of the solid is not reached at the maximum measured pressure, adsorption takes place preferentially on high energy sites, which is reflected in the high value of ε calculated during regression fitting. At increasingly lower temperatures, a larger proportion of the adsorption sites, of both high and low energy, become occupied, and therefore the ε calculated during regression fitting is an increasingly lower average of the characteristic energies. This variation in ε significantly influences the following calculation of differential energy of adsorption.

An expression for the differential energy of adsorption $\Delta\bar{u}$ as a function of the absolute adsorption density n_{abs} can be obtained using the definition of Myers and Monson. Starting with the definition of Dubinin-Astakhov absolute adsorption density:

$$\frac{n_{abs}}{n_{max}} = \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon} \right)^m \ln^m \left(\frac{P^o}{P} \right) \right] \quad 9.$$

Equation 9 can be rearranged in the following way:

$$\ln P = \ln P^o - \frac{1}{RT} \varepsilon \cdot \sqrt[m]{-\ln(n_{abs}/n_{max})}. \quad 10.$$

Using the definition of differential energy of adsorption (J/mol) of Myers and Monson^{xvi},

$$\Delta\bar{u} = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_{n_{abs}} + RT, \quad 11.$$

and approximating the fugacity by pressure, an expression for the differential energy of adsorption as a function of adsorption density is obtained by explicitly deriving Equation 10 with respect to temperature:

$$\Delta\bar{u} = RT - \varepsilon \sqrt[m]{-\ln(n_{abs}/n_{max})} \quad 12.$$

Using the values of ε obtained for each isotherm or from the linear fit to the parameter and expressing the absolute density as a function of pressure, one obtains Figure 3-9.

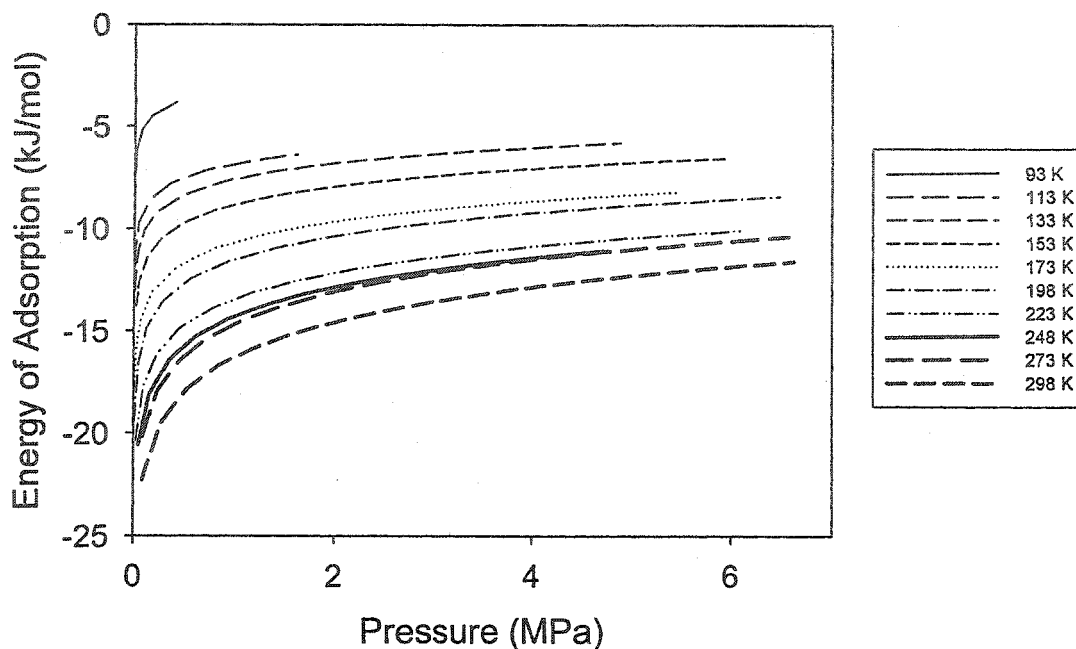


Figure 3-9 - Differential energy of adsorption derived from the Dubinin-Astakhov isotherm model for nitrogen adsorption on C034 granular activated carbon.

The energy of adsorption corresponds to the range of isosteric heats calculated above and found in the literature. Curves of the 93 K and 113 K isotherms show the energy of adsorption up to the saturation pressure.

A limitation of the thermodynamic model developed above is found as the system pressure tends towards zero. At the limit when pressure approaches zero, the energy of adsorption exhibits a weak singularity due to the non-applicability of using the Dubinin approach in the limit of Henry's Law.

Conclusion

Adsorption isotherms for nitrogen on activated carbon were measured volumetrically. The isosteric heat of adsorption was calculated, and found to decrease with increasing coverage, ranging between -9 kJ/mol and -16 kJ/mol. The excess isotherms were modeled with the Dubinin-Astakhov model, which produced an accurate fit for all isotherms above nitrogen's critical temperature of 126 K. An expression for the differential enthalpy of adsorption was developed using the model, and energy as a function of pressure was calculated to range between -8 kJ/mol and -15 kJ/mol, which is supported by the range of isosteric heats calculated and found in the literature. The information gathered in this study will be used for the heat management design in an adsorption/desorption system.

Acknowledgement

This work was supported by a grant from Natural Resources Canada.

4 Projet de l'article 2

Les pages suivantes présentent le deuxième article, intitulé « Development of an Adsorption Temperature Change Coefficient using Excess Experimental Isotherms, » qui sera soumis pour publication prochainement.

L'article 2 pousse davantage les analyses de la thermodynamique du système d'adsorption testé pour l'article 1, incluant une analyse des variables thermodynamiques en excès de type Myers-Monson. Il présente aussi le calcul de la chaleur spécifique de la phase adsorbée et d'un coefficient de changement de température avec des chutes de pression dans la phase gazeuse, en négligeant le travail fait contre le gaz sortant du réservoir. Le développement des variables thermodynamiques de type Myers-Monson effectué avec le modèle Dubinin-Astakhov et les résultats expérimentaux de ceci sont présentés en annexe I. La contribution du travail sera ajoutée ultérieurement.

Résumé article 2

Dans cette étude, l'approche thermodynamique conçue par Myers et Monson^{xvi} en 2002 pour le modèle Langmuir a été reproduite et adaptée pour le modèle de Dubinin-Astakhov. Les propriétés thermodynamiques du système azote/charbon activé ont été calculées pour les deux modèles et les tendances sont similaires à celles observées par Myers et Monson.

En négligeant le travail fait contre le gaz sortant du réservoir et utilisant cette approche, une expression a été développée pour décrire le changement isenthalpique de température dû à la désorption dans le système. Les résultats indiquent que, pour le système étudié, ce refroidissement est plus important que celui dû à l'effet Joule-Thomson. Cependant, cette amélioration est limitée aux hautes températures et basses pressions initiales.

Cette étude a également montré que les défaillances d'un modèle utilisé peuvent être amplifiées pendant le calcul des propriétés thermodynamiques, rendant les résultats erronés. Les propriétés pourraient être calculées sans l'emploi d'un modèle, par exemple avec l'intégration numérique des isothermes d'adsorption expérimentales, ce qui sera investigué prochainement.

Development of an Adsorption Temperature Change Coefficient using Excess Experimental Isotherms

*Annalise M. Czerny, Pierre Bénard, Richard Chahine**

Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec    Trois-Rivières
3351, boulevard des Forges, C.P. 500 Trois-Rivières (Québec) G9A 5H7 Canada

*Corresponding author

Abstract

We present a thermodynamic study of the isenthalpic temperature change coefficient of a Joule-Thompson expansion system in the presence of an adsorbent bed. A Dubinin-Astakhov-based approach is used to model the excess adsorption isotherms of a test bench using nitrogen and activated carbon. The thermodynamic properties of the system are calculated from the isotherms and used to obtain the isenthalpic temperature change of the system, neglecting the work done by the gas against the discharged molecules. The results show that in this system, at high temperatures and low pressures, desorption contributes more to cooling than the Joule-Thompson effect.

Introduction

Due to the growing need for the replacement of fossil fuels as energy vectors, hydrogen is being considered more and more as a viable alternative. Unfortunately, short- and long-term hydrogen storage presents a problem for both vehicular and stationary applications. Liquefaction is an attractive option due to the high energy density of stored liquid hydrogen, however due to the energy required for liquefaction, it remains costly.

The goal of this study was to investigate the potential of improving the efficiency of small-scale liquefaction by adding an adsorbent bed to a conventional liquefier. Using adsorption in refrigeration is not a new idea. A number of heat pump systems, especially those using low gas flows, use adsorption as a way of compressing the gas^{xii}. Adsorption chillers behave in a similar manner to conventional compressor chillers, except that instead of the auxiliary driving force being mechanical or electrical, it is thermal. As well, in addition to changes in pressure, volume and temperature due to compression-decompression and evaporation-condensation, thermodynamic changes occur due to adsorption-desorption. Adding heat to an adsorbent bed pressurizes the gas inside. This compressed gas is then evacuated from the bed and used in a conventional refrigeration cycle. The advantage of systems like this is their absence of moving parts and their efficiency on a small scale. Since the first adsorption refrigerators were developed using silica gel and SO₂, a variety of adsorbent/adsorbate pairs have been used. For example, current technologies use activated carbon/methanol, carbon/ammonia, zeolite/water, CaCl₂/NH₃, and hydride/hydrogen^{xxx,xxxi}.

In order to explore the possibility of using adsorption to improve the efficiency of liquefaction, the thermodynamics of adsorption must be properly understood. For the investigation of the thermodynamic effects of desorption and expansion in a supercritical adsorption system, experimental excess adsorption isotherms were measured using nitrogen and a granular activated carbon. The 38 g sample of C034 carbon had a bulk density of 0.34 g/ml and a specific surface area of 2000 m²/g. The results of this study are presented elsewhere^{xxxii}.

The relationship between the experimentally-measured excess adsorbed density and the total adsorbed density is given by the following expression:

$$n^e = n^T - V^p \rho, \quad 1.$$

where n^e is the excess adsorbed density (mol adsorbate/kg adsorbent), n^T is the total adsorbed density (mol/kg), V^p is the total pore volume of the solid adsorbent (m³/kg) and ρ is the gas phase density (mol/m³).

The isosteric heat of adsorption obtained for these isotherms ranges between -9.5 kJ/mol and -16 kJ/mol^{xxxii}. The excess adsorption isotherms were modeled using an approach based on the Dubinin-Astakhov (D-A) adsorption model modified for excess adsorption, which provided an accurate fit for all supercritical isotherms. An expression for the energy of adsorption as a function of pressure was derived. This energy was found to range between -8 kJ/mol and -15 kJ/mol for the nitrogen/activated carbon system^{xxxii}.

The Myers and Monson approach to describe the thermodynamics of adsorption is used to obtain the required thermodynamic properties. One of its primary advantages of the approach is that the state of the gas inside the porous structure need not be known during the development of the thermodynamic analysis. The excess differential enthalpy $\Delta \bar{h}^e$ is given by:

$$\Delta \bar{h}^e = \left(\frac{\partial \Delta H^e}{\partial n^e} \right)_T, \quad 2.$$

where ΔH^e is the excess enthalpy of adsorption (J/kg adsorbent).

In this paper, we adapt the Myers-Monson analysis to the D-A model and apply it to our experimental adsorption system. Note that at the limit when pressure approaches zero, the Dubinin approach becomes non-applicable in the limit of Henry's Law. This manifests itself through weak singularities in certain thermodynamic properties at zero pressure. The development of the D-A Myers-Monson thermodynamic identities and the resulting calculated energies of adsorption are described in the first section of the paper, below.

To quantify the effects of simultaneous expansion and desorption, a temperature change coefficient is developed to describe the temperature variation of the system

under isenthalpic conditions due to a Joule-Thomson expansion in the presence of an adsorption bed. This coefficient requires the development of an expression for the specific heat capacity of the adsorbed phase as well as the development of a coefficient of temperature change due to adsorption. These calculations are based on the Myers-Monson approach to adsorption thermodynamics. The resulting heat capacities and adsorption coefficients are calculated for the experimental system and a discussion of the results is given in the second section of the paper.

Excess Adsorption Functions and Differential Enthalpy

The thermodynamic properties for excess adsorption were developed using the Myers-Monson approach and the Dubinin-Astakhov isotherm model adapted for excess adsorption. The isotherm model and the resulting thermodynamic functions are presented in Table I. Note that these thermodynamic properties were formulated after curve fitting showed that, for the experimental adsorption system, the D-A exponent m was set to 2, which corresponds to a Gaussian pore size distribution^{xv}. The virial equation of state was used to represent the gas phase density.

Table 4-I - Dubinin-Astakhov Thermodynamic Excess Adsorption Functions

Adsorbed density	$n^T = n^{\max} e^{-\alpha \ln^2 \left[\frac{P^o}{P} \right]}; \alpha = \left(\frac{RT}{\varepsilon} \right)^2$	3.
Excess adsorbed density	$n^e = n^{\max} e^{-\alpha \ln^2 \left[\frac{P^o}{P} \right]} - \rho V^p; \rho = \frac{P}{RT(1 + B'(T)P + C'(T)P^2)}$	4.
Grand Potential	$\Delta\Omega^e = \frac{2V^p \text{ArcTan} \left[\frac{P\sqrt{-B'^2 + 4C'}}{2 + B'P} \right]}{\sqrt{-B'^2 + 4C'}} + \frac{1}{2} m \sqrt{\pi} \varepsilon \left(\text{Erf} \left[\frac{RT \ln \left(\frac{P^o}{P} \right)}{\varepsilon} \right] - 1 \right)$	5.
Free Energy	$\Delta G^e = \Delta G^{imm} + \Delta G^{comp}$	6.
	$\Delta G^{imm} = \Delta\Omega^e$	7.
	$\Delta G^{comp} = n^e RT \ln \left(\frac{P}{P^{ref}} \right)$	8.
Entropy	$\Delta S^e = \Delta S^{imm} + \Delta S^{comp}$	9.
	$\Delta S^{imm} = -n^T R \ln \left(\frac{P^o}{P} \right)$	10.
	$\Delta S^{comp} = -n^e R \ln \left(\frac{P}{P^{ref}} \right)$	11.
Enthalpy	$\Delta H^e = \Delta H^{imm} + \Delta H^{comp}$	12.
	$\Delta H^{imm} = \frac{2V^p \text{ArcTan} \left[\frac{P\sqrt{-B'^2 + 4C'}}{2 + B'P} \right]}{\sqrt{-B'^2 + 4C'}} + \frac{1}{2} m \sqrt{\pi} \varepsilon \left(\text{Erf} \left[\frac{RT \ln \left(\frac{P^o}{P} \right)}{\varepsilon} \right] - 1 \right) - n^T RT \ln \left(\frac{P^o}{P} \right)$	13.
	$\Delta H^{comp} = 0$	14.
Differential enthalpy	$\Delta h^e = - \frac{(1 + B'P + C'P^2) RT \left(- \frac{n^{\max} P V^p \varepsilon^2}{n^T} + 2n^{\max} (1 + B'P + C'P^2) R^3 T^3 \ln \left(\frac{P^o}{P} \right) \right)}{n^{\max} P (C'P^2 - 1) V^p \varepsilon^2 + 2n^{\max} (1 + B'P + C'P^2)^2 R^3 T^3 \ln \left(\frac{P^o}{P} \right)}$	15.

In the above expressions, Δ refers to the contribution of the adsorbed phase, i.e. the amount of the thermodynamic function due to adsorbate-adsorbent and adsorbate-adsorbate interactions relative to the perfect gas and the clean adsorbent reference states^{xvi}. P^0 is the D-A reference pressure (Pa) and ϵ is the D-A characteristic energy of adsorption (J/mol). B' (Pa⁻¹) and C' (Pa⁻²) are the converted second and third virial coefficients, where:

$$B' = \frac{B}{RT} \quad 16.$$

$$\text{and} \\ C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad 17.$$

B is the second virial coefficient (m³/mol) and C is the third virial coefficient (m⁶/mol²).

The thermodynamic functions shown in Table I were calculated using the experimental excess isotherm data for nitrogen and activated carbon. Figure 4-1 shows the excess enthalpy (kJ per kg of carbon) as a function of adsorbed density:

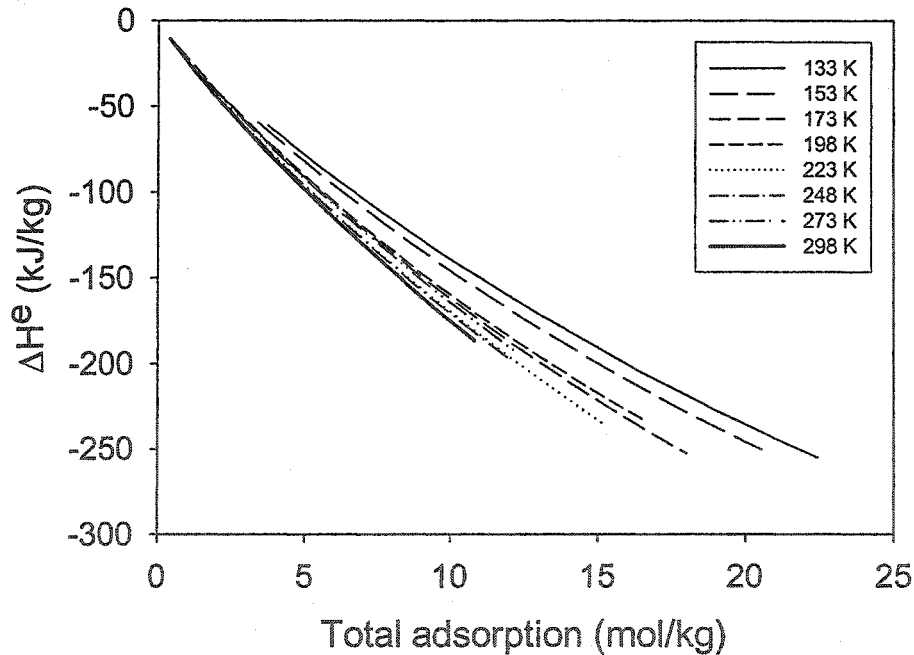


Figure 4-1 – Excess enthalpy calculated with the Dubinin-Astakhov model for supercritical adsorption of nitrogen on granular activated carbon, as calculated using Eq. 12.

Figure 4-2 shows the excess differential enthalpy as a function of total adsorption density for the range of isotherm temperatures.

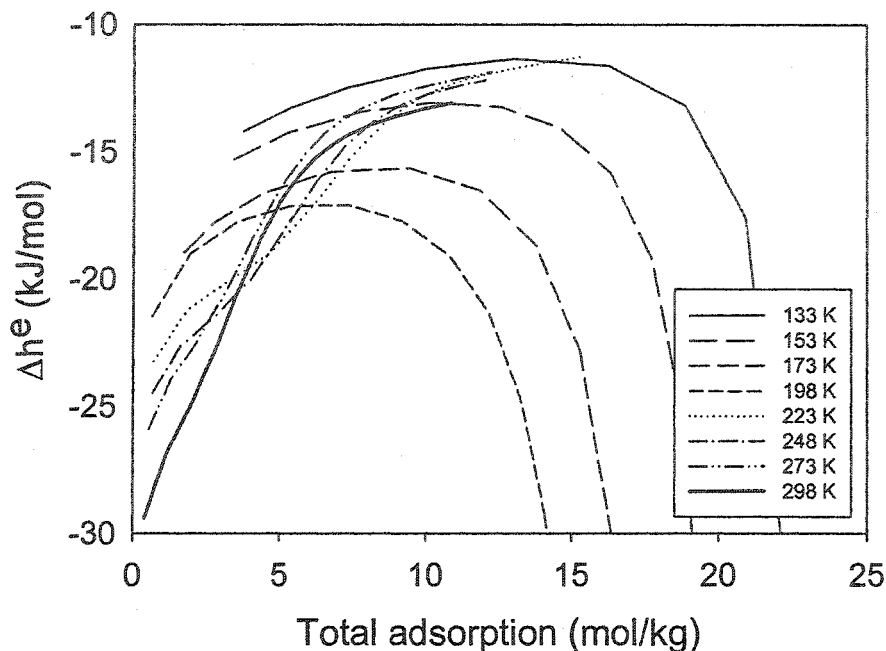


Figure 4-2 - Differential enthalpies calculated using the Dubinin-Astakhov model for supercritical nitrogen adsorption on activated carbon calculated using Eq. 15.

The differential enthalpies shown in Figure 4-2 lie within the range of the isosteric heats of adsorption calculated for the same set of nitrogen and activated carbon isotherms^{xxxii} and those published^{xvi,xxii}. They also lie within the range of those calculated using an expression derived from the D-A model^{xxxii}.

For each isotherm temperature, the excess enthalpy tends towards $-\infty$ at the location of the maximum in the excess adsorption curve. Increases in isotherm temperature correspond to higher absolute values of differential enthalpy. Figure 4-2 also shows that as adsorption coverage increases, the absolute enthalpy decreases. This can be attributed heterogeneous nature of the solid adsorbent, and to the initial filling of high-energy micropores at low coverage. This is followed by reduced interactions as these sites become occupied. Finally, as coverage further increases, only low-energy sites are available, such as in the mesoporous solid structure.

Specific Heat and the Temperature Change Coefficient

Figure 4-3 shows an isolated system comprised of an adsorbent bed, which includes the solid adsorbent, the adsorbed phase and the gaseous phase inside the pore volume V^p , as well as a free gas volume V^{free} . In the isolated high-pressure supercritical adsorption system at equilibrium, the opening of an exit valve will induce a temperature drop with the pressure drop due to both desorption and gas expansion.

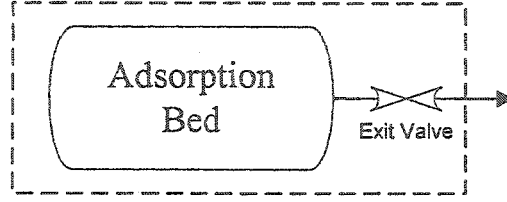


Figure 4-3 – Isolated Adsorption Bed

For the purposes of calculation, we will assume a 3 litre cylinder filled with 1.02 kg of carbon that contains 0.1 litres of free space.

The system shown in Figure 4-3 is adiabatic and the work done by the gas against the discharged molecules is neglected. When the valve is open, the system can be considered isenthalpic, i.e. dH is zero. Therefore:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = 0. \quad 18.$$

Using the definition of heat capacity C_p and rewriting the above equation, the temperature change for a change in system pressure can be defined as follows:

$$\frac{dT}{dP_{system}} = \frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} = \frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{C_p^{system}}, \quad 19.$$

where C_p^{system} is the heat capacity of the entire system. The partial derivative of the system enthalpy can be defined as the sum of the partial derivatives of the system components, i.e. separated into the contributions of the adsorbed phase, which includes the solid adsorbent, and the free gas phase:

$$\mu_{system} = \frac{dT}{dP_{system}} = -\frac{\left(\frac{\partial H^{ads}}{\partial P} \right)_T}{C_p^{system}} - \frac{\left(\frac{\partial H^{gas}}{\partial P} \right)_T}{C_p^{system}}, \quad 20.$$

Adsorbed Phase

The partial derivative of the total adsorbed phase enthalpy with respect to pressure in Eq. 20 can be expressed as follows:

$$\left(\frac{\partial H^{ads}}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial H^T}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial H^T}{\partial n^T} \right)_T \left(\frac{\partial n^T}{\partial P} \right)_T, \quad 21.$$

The enthalpy of the total adsorbed phase is the sum of the excess, gas and solid phases:

$$H^T = H^e + H^g + H^s. \quad 22.$$

Also, from the definition of the excess phase, and considering only one adsorbate^{xvi},

$$H^e = \Delta H^e + n^e h^{ref}, \quad 23.$$

where h^{ref} is the molar enthalpy at the perfect gas reference state.

Therefore, combining Eq. 22 and 23 and differentiating with respect to n^T ,

$$\left(\frac{\partial H^T}{\partial n^T} \right)_T = \left(\frac{\partial \Delta H^e}{\partial n^T} \right)_T + \left(\frac{\partial n^e h^{ref}}{\partial n^T} \right)_T + \left(\frac{\partial H^g}{\partial n^T} \right)_T + \left(\frac{\partial H^s}{\partial n^T} \right)_T. \quad 24.$$

The enthalpy of the solid is assumed to be independent of adsorption density and therefore last term of the above equation is equal to zero.

The excess enthalpy can be written as^{xvi}:

$$\Delta H^e = \Delta U - n^T RT + PV^p - V^p \rho^g h^R, \quad 25.$$

where the first and second terms are absolute adsorption variables. The third and fourth terms are properties of the bulk gas phase, with h^R being the residual enthalpy, which is equal to zero within the perfect gas approximation. Differentiating the above equation with respect to n^T ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta H^e}{\partial n^T} &= \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial n^T} \right)_T - RT + \left(\frac{\partial (PV^p)}{\partial n^T} \right)_T - \left(\frac{\partial (n^g h^R)}{\partial n^T} \right)_T \\ &= \Delta \bar{u} - RT + \frac{V^p \left(\frac{\partial (P)}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial n^T}{\partial P} \right)_T} - \frac{\left(\frac{\partial (n^g h^R)}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial n^T}{\partial P} \right)_T}. \end{aligned} \quad 26.$$

The change in internal energy $\Delta \bar{u}$ corresponds to the isosteric heat of adsorption^{xvi}. This is calculated with the fugacity f , but can also be approximated using pressure^{xxxii},

$$\Delta \bar{u} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_{n^T} + RT \approx -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{n^T} + RT. \quad 27.$$

The last term in Eq. 26 can be expressed as:

$$\left(\frac{\partial(V^g \rho^g h^R)}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial(n^g h^R)}{\partial P} \right)_T = h^R \left(\frac{\partial n^g}{\partial P} \right)_T + n^g \left(\frac{\partial h^R}{\partial P} \right)_T. \quad 28.$$

The residual enthalpy h^R is equal to the enthalpy of the gas in the porous volume h^g minus its enthalpy at the reference state of 1 atmosphere h^{ref} ^{xvi}. Therefore, when using the virial equation of state,

$$h^g = u^g + RT(1 + B'P + C'P^2), \quad 29.$$

where u^g is the internal energy of the gas. Thus,

$$\left(\frac{\partial(n^g h^R)}{\partial P} \right)_T = h^R \left(\frac{\partial n^g}{\partial P} \right)_T + n^g \left(\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T + RT(B' + 2C'P) \right). \quad 30.$$

Using the Maxwell relation,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_{T, n^g} = \left(\frac{\partial v}{\partial n^g} \right)_{T, P}, \quad 31.$$

where v is the specific volume of the gas phase, we can combine Eq. 27 and 30 and substitute them into Eq. 26 to give:

$$\frac{\partial \Delta H^e}{\partial n^T} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{n^T} + \frac{V^P - h^R \left(\frac{\partial n^g}{\partial P} \right)_T + \frac{1}{n^g} - n^g RT(B' + 2C'P)}{\left(\frac{\partial n^T}{\partial P} \right)_T}. \quad 32.$$

Using the definition of isosteric heat^{xxxii, xxxiii}, the above equation becomes:

$$\frac{\partial \Delta H^e}{\partial n^T} = \Delta \bar{u} - RT + \frac{V^P - h^R \left(\frac{\partial n^g}{\partial P} \right)_T + \frac{1}{n^g} - n^g RT(B' + 2C'P)}{\left(\frac{\partial n^T}{\partial P} \right)_T}. \quad 33.$$

For the second term on the right hand side in Eq. 24,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial n^g h^{ref}}{\partial n^T}\right)_T &= h^{ref} \frac{\partial}{\partial n^T} (n^T - n^g)_T = h^{ref} - h^{ref} \left(\frac{\partial n^g}{\partial n^T}\right)_T \\
&= h^{ref} - h^{ref} \frac{\left(\frac{\partial n^g}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial n^T}{\partial P}\right)_T}
\end{aligned} \tag{34}$$

The third term in Eq. 24 is:

$$\left(\frac{\partial H^g}{\partial n^T}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial H^g}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial n^T}{\partial P}\right)_T} = \frac{h^g \left(\frac{\partial n^g}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{n^g} + n^g RT (B' + C'P)}{\left(\frac{\partial n^T}{\partial P}\right)_T} \tag{35}$$

Finally, substituting Eq. 33, 34 and 35 into Eq. 24,

$$\left(\frac{\partial H^T}{\partial n^T}\right)_T = \Delta \bar{u} - RT + h^{ref} + \frac{V^P}{\left(\frac{\partial n^T}{\partial P}\right)_T} \tag{36}$$

Returning to the adsorption term Eq. 20, the temperature change coefficient due to adsorption μ_{ads} (K/Pa) is given by:

$$\mu_{ads} = \frac{-\left(\frac{\partial H^{ads}}{\partial P}\right)_T}{C_p^{system}} = \frac{-(\Delta \bar{u} - RT + h^{ref}) \left(\frac{\partial n^T}{\partial P}\right)_T - V^P}{C_p^{system}} \tag{37}$$

The components of μ_{ads} can be calculated directly using experimental adsorption isotherms, or indirectly, using a model. In this case, the Dubinin-Astakhov model

was used for calculating both $\Delta \bar{u} - RT$ (see Appendix) and $\left(\frac{\partial n^T}{\partial P}\right)_T$.

Overall Temperature Change

The overall temperature change is comprised of variations due to adsorption as well as free gas expansion. The free gas phase of the system undergoes an isenthalpic expansion with a drop in system pressure. These changes are governed by the following relationship:

$$-\left(\frac{\partial H^{free}_{gas}}{\partial P}\right)_T = \frac{-1}{C_p^{system}} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(-\left(\frac{\partial H^{free}_{gas}}{\partial T}\right)_P\right) = \frac{C_p^{gas}}{C_p^{system}} \mu_{JT}. \quad 38.$$

The overall system temperature change coefficient μ_{system} (K/Pa), as introduced in Eq. 20, can therefore be summarized as:

$$\mu_{system} = \frac{dT}{dP_{system}} = \mu_{ads} + \frac{C_p^{gas}}{C_p^{system}} \mu_{JT}, \quad 39.$$

Heat Capacity

Estimation of the overall temperature change coefficient above requires an expression for the heat capacity of the system. The latter can be expressed as a sum of its adsorption and free gas heat capacities:

$$C_p^{system} = C_p^{ads} + C_p^{free_{gas}}. \quad 40.$$

C_p^{ads} (kJ/K) is the sum of the heat capacities of the excess adsorbed C_p^e (kJ/K) and porous gas phases C_p^g (kJ/K) and that of the solid adsorbent C_p^s (kJ/K). The excess heat capacity is given by the product of the specific heat capacity at the perfect gas reference state and the excess adsorption capacity^{xxxiii},

$$C_p^e = n^e c_p^{ref}, \quad 41.$$

where c_p^{ref} (kJ/mol K) is the specific heat capacity of the perfect gas reference state at the same temperature.

C_p^g is given by the molar heat capacity of the gas multiplied by the amount of porous gas in the system. C_p^s is the heat capacity of the solid adsorbent, and is given by the product of its mass m^s and its specific heat capacity c_p^s . We use the following expression for the specific heat capacity of activated carbon^{xxxiv}:

$$c_p^s = \left(\frac{T}{a}\right)^c, \quad 42.$$

where c_p^s is the specific heat capacity in cal/g-K, T is the temperature in K, and a and c are unitless correlation constants, which for charcoal are 775.57 and 1.69877 respectively.

C_p^{gas} is given by the molar heat capacity multiplied by the amount of gas in the free volume. Therefore, referring back to Eq. 40, the system heat capacity is given by:

$$C_p^{system} = n^g c_p^{ref} + \rho^g (V^p + V^{free}) c_p^g + m^s c_p^s. \quad 43.$$

The heat capacity of the experimental system at constant temperature 173 K is shown in the following figure as a function of pressure:

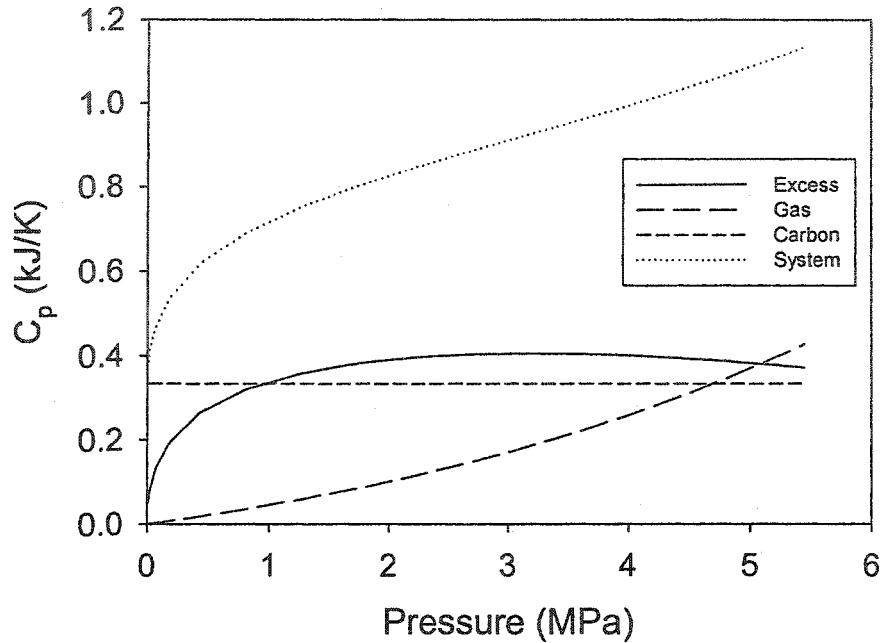


Figure 4-4 – Heat capacity of the adsorption system, including the excess adsorbed phase, the porous and free gas phases and the solid carbon adsorbent, at 173 K.

The heat capacity of the system at all measured isotherm temperatures is shown in Figure 4-5.

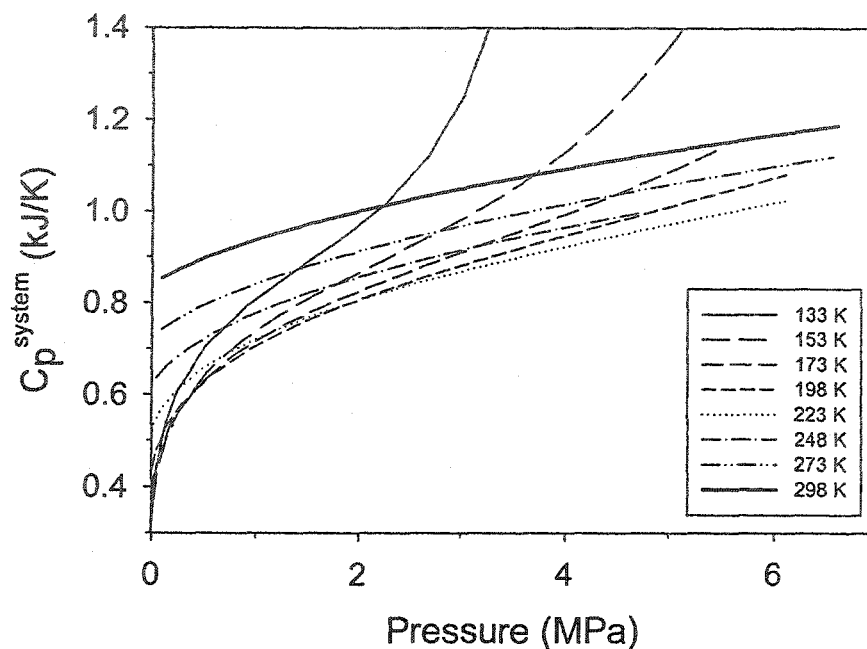


Figure 4-5 - Overall system heat capacity, including adsorbed and free gas nitrogen phases for 1.02 kg of granular activated carbon.

Figures 4-4 and 4-5 show that at high temperatures, the excess phase contributes more to the overall system heat capacity than does the gas phase.

Results and Discussion

Figure 4-6, below, shows the temperature change coefficient due to adsorption calculated for nitrogen adsorbed on activated carbon in the supercritical temperature range of 133 K to 298 K calculated using Eq. 37.

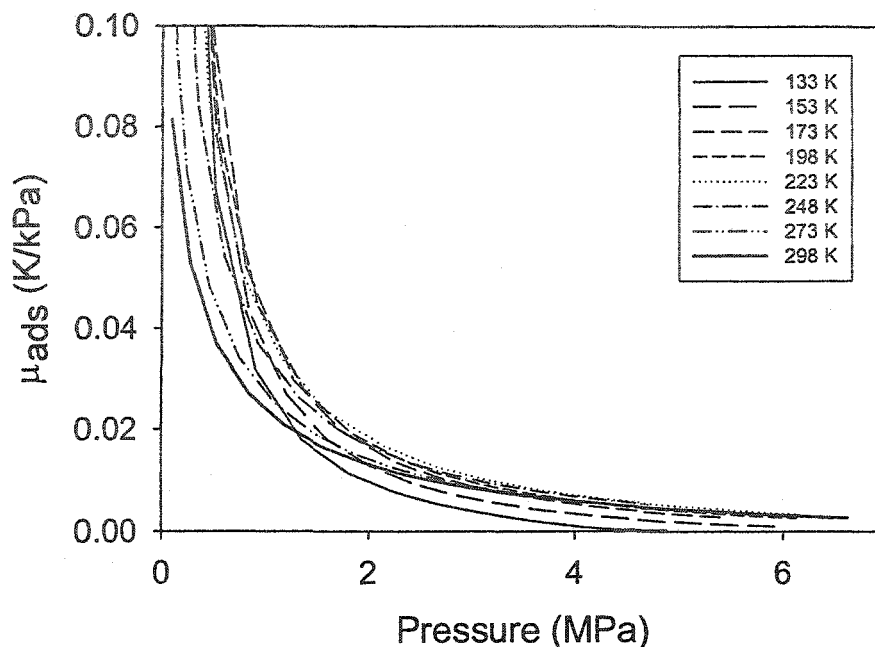


Figure 4-6 - Temperature change due to supercritical nitrogen adsorption on activated carbon calculated using the Dubinin-Astakhov model and Eq. 37.

The calculated temperature change for adsorption can be compared to the Joule-Thomson (JT) coefficient for nitrogen. The temperature change due to adsorption ranges from 50 % smaller (at 133 K and 3 MPa) to 300% greater (at 298 K and 3 MPa) than that predicted by the JT coefficient, as obtained from the NIST12 software package^{xviii}. At pressures below 3 MPa, desorption induced cooling becomes even more significant.

The temperature change coefficient calculated using Eq. 39 for a system containing supercritical nitrogen and activated carbon as well as 0.1 litre of free space is shown in Figure 4-7.

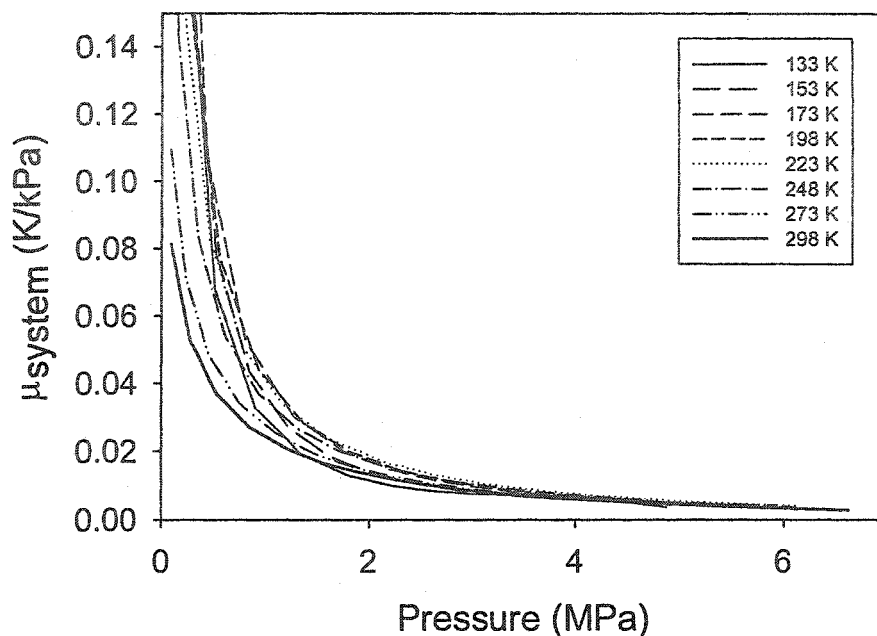


Figure 4-7 - System temperature change coefficient μ_{system} for a system comprised of Joule-Thomson expansion and nitrogen adsorption on granular activated carbon.

Figure 4-7 shows a relatively weak temperature dependence at high pressure (above 3 MPa) for the calculated coefficients. At low pressure, lower temperatures lead to larger coefficients, and thus to larger temperature changes in the system.

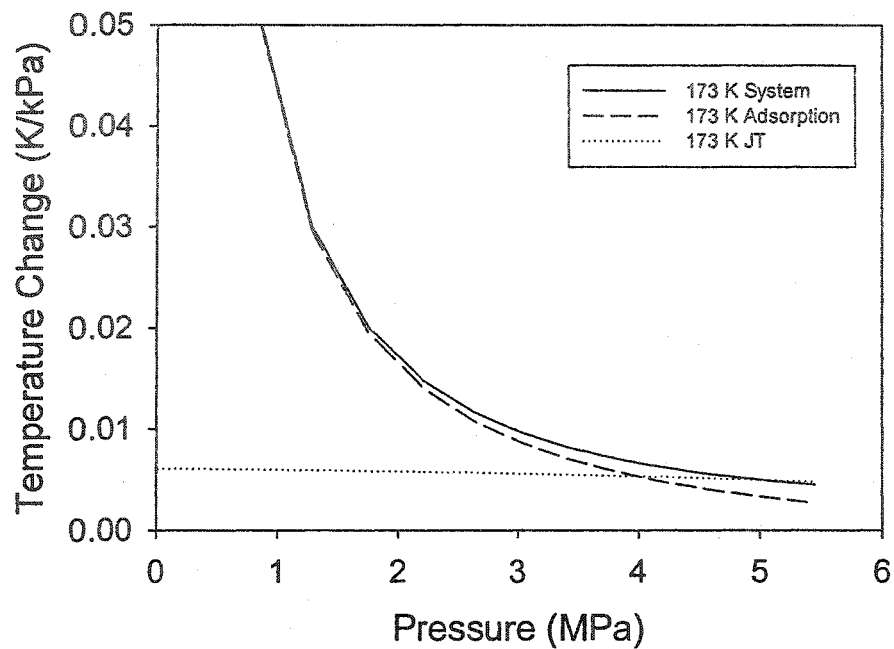


Figure 4-8 – Overall, adsorption and Joule-Thomson temperature change coefficients for 173 K isotherm of nitrogen adsorption on granular activated carbon.

The relative contributions of adsorption and Joule-Thomson expansion can be seen in Figure 4-8 for 173 K. Above 3.8 MPa, the contribution due to desorption to the overall temperature change of the system is smaller than that of Joule-Thomson expansion.

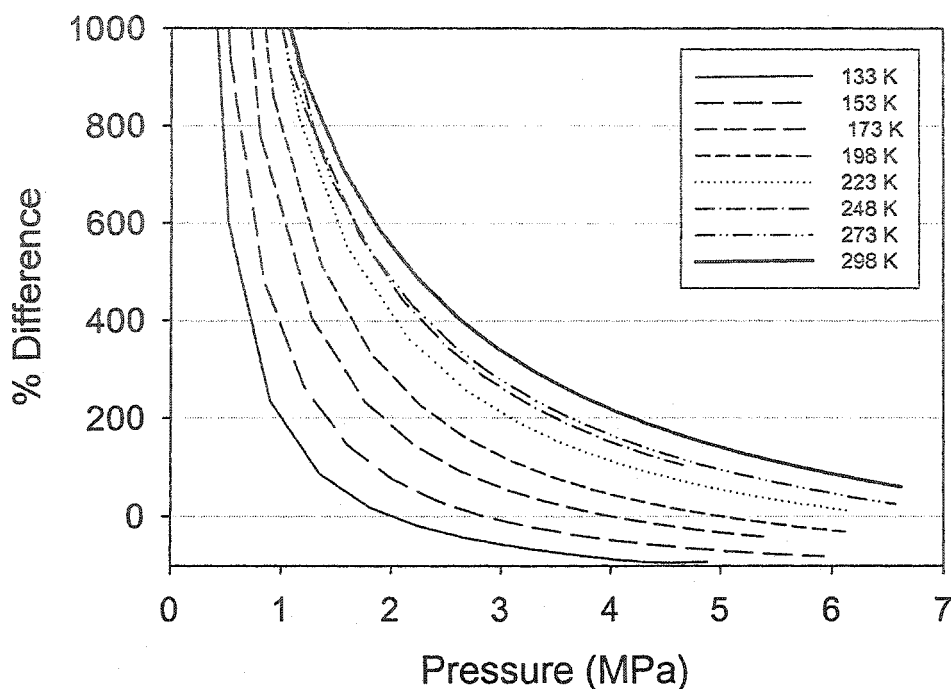


Figure 4-9 - Percent difference between adsorption and Joule-Thomson coefficients for nitrogen adsorption on granular activated carbon.

As shown in Figure 4-9, μ_{JT} increases faster than μ_{ads} as the system temperature is dropped. Below 198 K, μ_{JT} becomes larger than μ_{ads} . This indicates that although the cooling effects of both adsorption and Joule-Thomson expansion increase as the system temperature is lowered, the contribution of the Joule-Thomson expansion to the overall temperature drop coefficient becomes increasingly important.

Conclusion

We have studied the temperature effects of Joule-Thomson expansion in the presence of an adsorption bed when neglecting the work done on the discharged molecules. A temperature change coefficient for the combined system was developed and analyzed as a function of temperature and pressure, using nitrogen adsorption isotherms on activated carbon previously measured^{xxxii}. The results, for a model system containing 1.02 kg of activated carbon and a free volume of 1 litre, indicate that the cooling effects of desorption are superior to those of Joule-Thomson expansion at high temperatures and low pressures. Our results suggest that the use of an adsorption bed in a gas expansion refrigeration cycle should therefore be optimal at higher initial temperatures using low gas pressures. Increases in pressure along with decreases in initial temperature seem to favour the use of Joule-Thomson expansion for the cooling of the gas.

Acknowledgement

This work was supported by a grant from National Resources Canada.

Appendix

Isosteric Heat from the Dubinin-Astakhov Model. Using the definition of n^T from the Dubinin-Astkhov model,

$$n^T = n^{\max} e^{-\left(\frac{RT}{\varepsilon}\right)^2 \ln^2 \left[\frac{P^o}{P}\right]}, \quad \text{A-1}$$

we can solve for $\ln(P)$:

$$\ln(P) = \ln(P^o) - \sqrt{-\left(\frac{RT}{\varepsilon}\right)^2 \ln^2 \left(\frac{n^T}{n^{\max}}\right)}. \quad \text{A-2}$$

Keeping n^T constant, the above expression can be derived with respect to temperature:

$$\left(\frac{\partial \ln(P)}{\partial T}\right)_{n^T} = \frac{1}{T} \sqrt{-\left(\frac{RT}{\varepsilon}\right)^2 \ln^2 \left(\frac{n^T}{n^{\max}}\right)}. \quad \text{A-3}$$

Therefore, referring to Eq.37, $\Delta \bar{u} - RT$ can be calculated:

$$\Delta \bar{u} - RT = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln(P)}{\partial T}\right)_{n^T} = -RT \sqrt{-\left(\frac{RT}{\varepsilon}\right)^2 \ln^2 \left(\frac{n^T}{n^{\max}}\right)}. \quad \text{A-4}$$

5 Conclusion de la phase I

Les résultats indiquent qu'avec un modèle d'adsorption suffisamment précis, les propriétés thermodynamiques peuvent être calculées à partir des données d'adsorption en excès. Cependant, des défaillances du modèle peuvent être amplifiées par les calculs de propriétés thermodynamiques rendant les résultats obtenus, comme la chaleur dégagée par l'adsorption, plus ou moins utiles. Le calcul de ces propriétés sans l'emploi d'un modèle, par exemple avec l'intégration numérique des isothermes d'adsorption en excès, assure que les énergies obtenues peuvent être employées sans hésitation dans la conception d'un système d'adsorption.

Le calcul des coefficients de changement de température dû à l'adsorption indique que, pour le système d'adsorption étudié, si on la compare à l'expansion Joule-Thomson, la désorption est plus efficace que l'expansion isenthalpique sauf pour les plus basses températures initiales. Bref, dans un système de liquéfaction à petite échelle, la désorption pourrait être utilisée pour remplacer l'expansion conventionnelle dans toutes les étapes, sauf pour la dernière.

6 Phase II – expansion et désorption

Avec toute l'information acquise dans la phase I il est possible de procéder à la deuxième étape du projet. Elle consiste à tester les chutes de température dues à l'adsorption et l'expansion et donc, de comparer et de confirmer la thermodynamique théorique qui a été caractérisée dans la phase précédente. Ce travail comprenait la conception, la construction et la réalisation des essais avec un système de refroidissement utilisant la désorption et l'expansion Joule-Thomson.

6.1 Mesures expérimentales

6.1.1 Banc d'essai

Le système de refroidissement est composé d'un cylindre d'acier inoxydable de 3 litres, capable de supporter une haute pression, rempli du charbon actif C034. Le cylindre est connecté au banc d'essai des isothermes d'adsorption, décrit dans la section 2.1.1. Un orifice Joule-Thomson a été installé à la sortie du cylindre. Il consiste simplement en un trou de 1 millimètre de diamètre percé dans un disque de cuivre qui est installé dans la tuyauterie à la sortie du cylindre et qui est suivi par une valve cryogénique. Ce système a été changé plus tard à cause des pertes de refroidissement discutées à la section 6.3. La sortie modifiée était une valve cryogénique à pointeau, qui sert elle-même d'orifice Joule-Thomson. La sortie finale est montrée dans la figure 6-1.



Figure 6-1 - Sortie du montage d'expansion et désorption

Le cylindre est couvert d'un ruban électrique chauffant et il est connecté à une source d'azote liquide. Puisque le cylindre est connecté au banc d'essai des isothermes avec le chauffage électrique et l'azote liquide, il est possible de maintenir le système à une température prédéfinie par l'utilisateur, soit entre 77 K et environ 100 °C (373 K). En se servant d'un programme écrit avec le logiciel LabView, l'ordinateur contrôle la température et enregistre la pression de la phase gazeuse dans le système et enregistre également cinq températures différentes. Les deux jauges de pression du banc d'essai des isothermes mesurent la pression de la phase gazeuse à l'extérieur du cylindre dans la tuyauterie de l'entrée. La pression de la phase gazeuse doit être uniforme dans tout le système. Trois thermocouples de type cuivre versus cuivre-nickel sont placés à l'intérieure du cylindre dans le lit adsorbant pour mesurer la température du charbon. Un quatrième est placé sur la paroi du cylindre pour aider à contrôler la température du cylindre et finalement, un cinquième est placé à la sortie directement après la valve Joule-Thomson pour capter la température du gaz après son expansion. Le cylindre est isolé avec la mousse de polystyrène pour le garder à une température définie par l'utilisateur. Le système isolé est montré dans la figure 6-2.

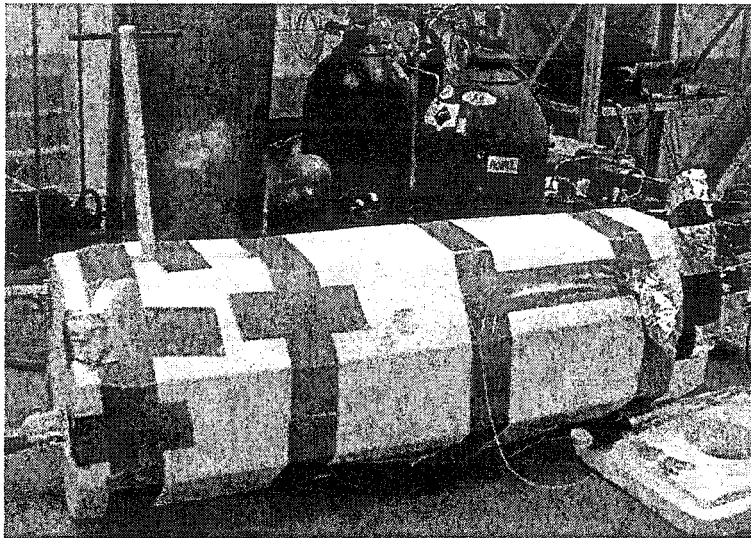


Figure 6-2 - Montage d'expansion et désorption isolé

Un tuyau de plastique flexible de 1,5 pouces de diamètre est attaché à la sortie du cylindre après la valve cryogénique. Quand la valve est ouverte, le gaz passe dans le tuyau vers l'extérieur du bâtiment. La pression dans le tuyau équivaut à la pression atmosphérique.

6.1.2 Procédure d'expansion

Pour chaque test, l'expérience d'expansion est faite manuellement avec le programme LabView contrôlant la température du cylindre et enregistrant la pression et les cinq températures en fonction du temps. La procédure pour l'expérience est la suivante :

1. Remplir le cylindre avec le gaz (par exemple azote ou hydrogène) jusqu'à une pression donnée, normalement 500 psi (3,7 MPa) et à une température donnée, tout en laissant la valve de sortie fermée.
2. Fermer la valve d'entrée.
3. L'équilibre atteint, ouvrir la valve de sortie. Le gaz se dilate à l'extérieur, à travers l'orifice Joule-Thomson, vers le tuyau flexible.

Pour comparaison, une série d'expériences a été faite avec de l'hélium et de l'azote. L'hélium sert à vérifier l'existence d'une expansion Joule-Thomson dans le système sans l'effet de la désorption.

6.2 Résultats d'expansion

Une série complète d'expériences avec l'azote a été réalisée en utilisant pour chacune des pressions initiales de 500 psi. Quelques expériences ont aussi été faites avec de l'hélium à 500 psi pour observer la chute de température avec un gaz non adsorbant. Finalement, des expériences ont été réalisées avec de l'azote à 1000 psi pour étudier l'effet de haute pression.

Les figures suivantes présentent les expériences avec de l'azote à 500 psi. Dans ces figures, la ligne noire représente la pression (psi) tandis que les lignes pointillées et avec des traits représentent les températures ($^{\circ}\text{C}$) du lit d'adsorption et de sortie respectivement.

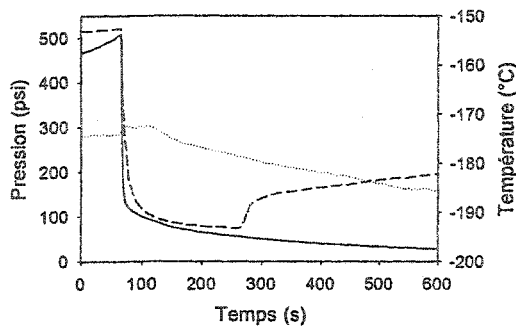


Figure 6-3 - 93 K

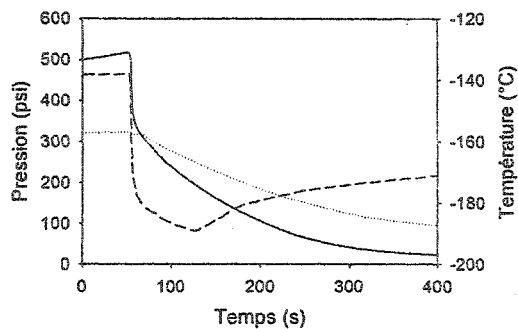


Figure 6-4 - 113 K

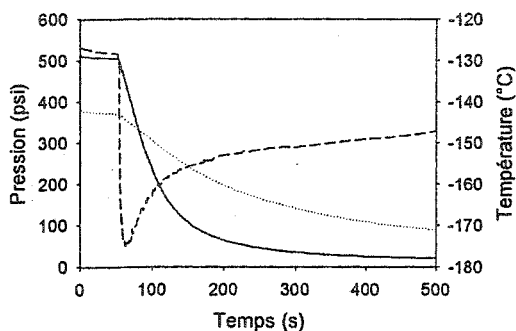


Figure 6-5 - 133 K

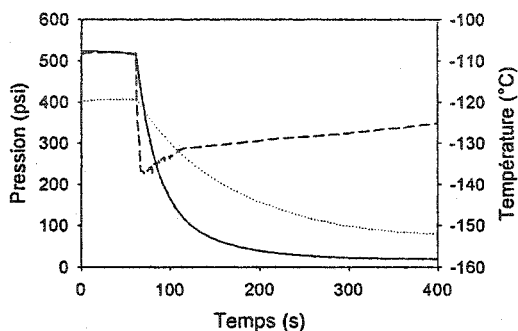


Figure 6-6 - 153 K

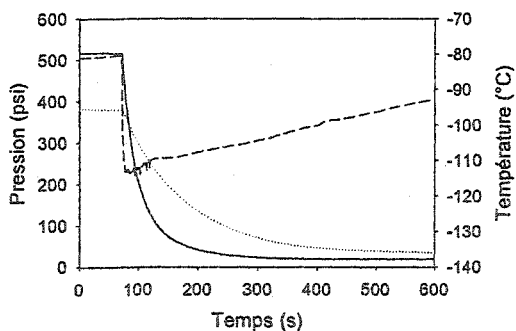


Figure 6-7 - 173 K

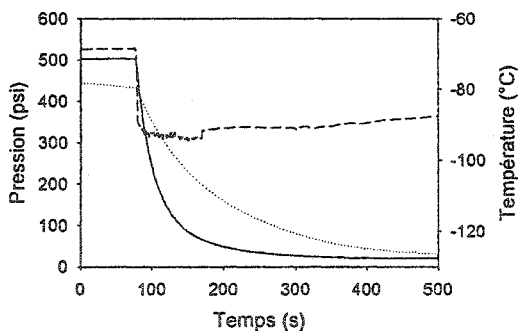


Figure 6-8 - 193 K

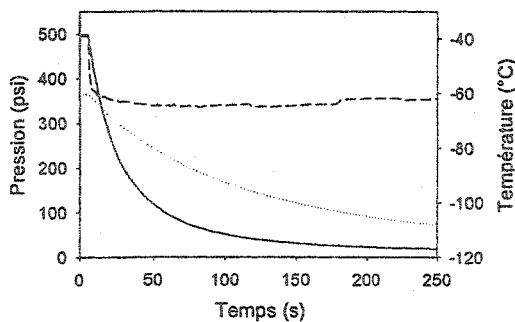


Figure 6-9 - 213 K

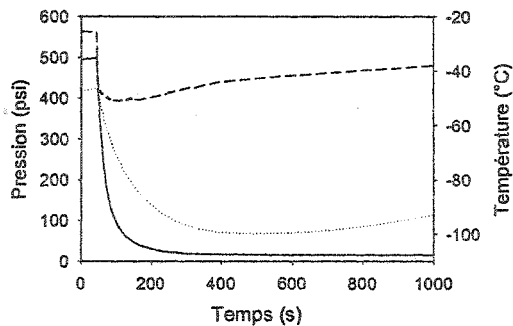


Figure 6-10 - 233 K

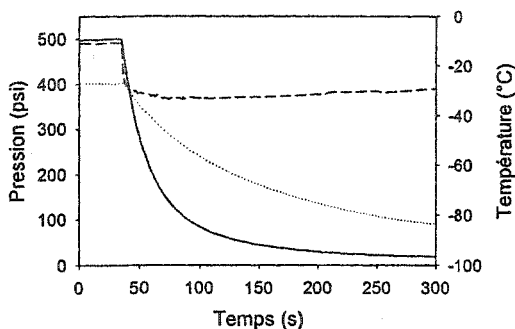


Figure 6-11 - 253 K

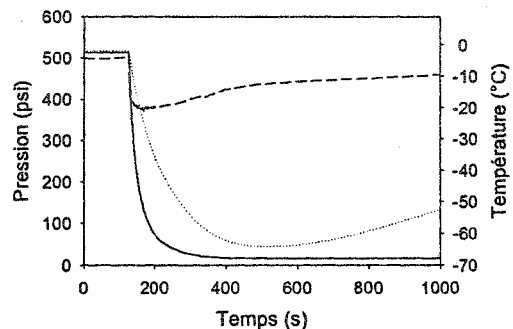


Figure 6-12 - 273 K

Notez que les deux expériences réalisées à 93 K et 113 K ont produit de l'azote liquide après la valve Joule-Thomson située à la sortie du cylindre. Cependant, les températures mesurées à la sortie (voire figures 6-3 et 6-4) n'atteignaient pas -196°C (77 K), la température de l'azote liquide à la pression atmosphérique. Cette anomalie entre la température mesurée et l'observation visuelle est discutée dans la section 6.3.

Avec l'azote, les chutes de température maximale obtenues pour une pression initiale de 500 psi étaient approximativement 80 K pour la température mesurée dans le lit adsorbant. Cette chute était atteinte à une température initiale de 253 K (-20°C). Peu importe la température initiale, la chute de température produite avec une chute de 500 psi à la pression atmosphérique était d'environ 50 K à 80 K.

Une expansion avec l'hélium est présentée dans la figure 6-13.

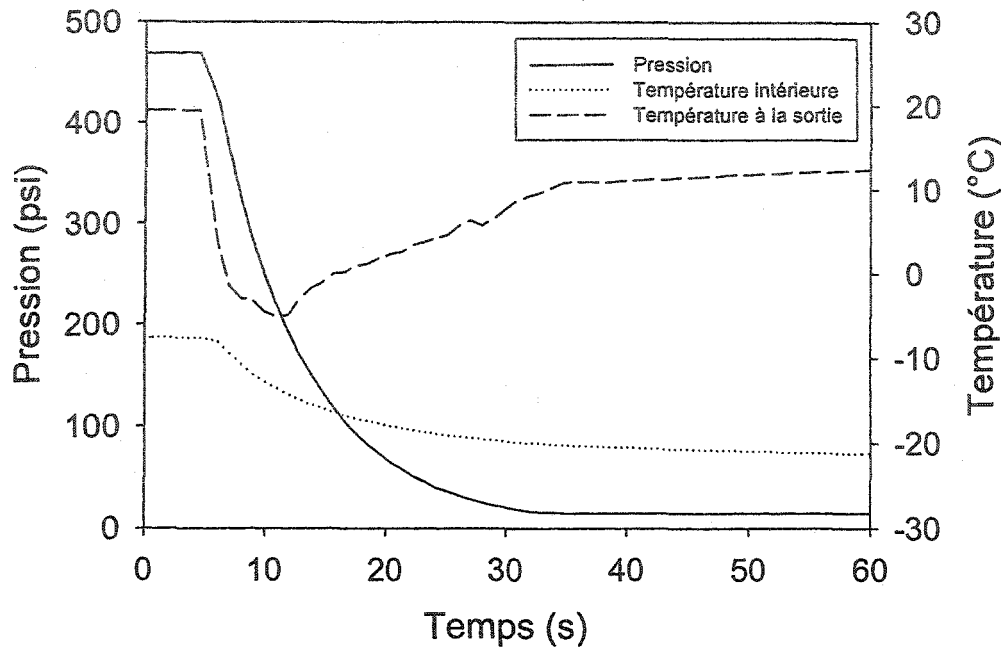


Figure 6-13 - Expansion d'hélium avec une température initiale de -5 °C

Toute proportion gardée, les expansions avec l'hélium ont montré l'effet de la désorption sur la température de sortie. La chute de température maximum pour l'hélium (pression initiale de 500 psi) était 14 K à l'intérieur du cylindre et 25 K à la sortie pour une température initiale de -5 °C. En comparaison, l'expansion avec l'azote adsorbée à une température initiale de -2 °C (pression initiale de 500 psi) a produit une chute de température maximale de 62 K à l'intérieur du cylindre et 16 K à la sortie. Ceci montre l'effet de la désorption caractérisé par deux phénomènes. Premièrement, une chute de température très importante est produite dans le lit adsorbant. Deuxièmement, dû au temps requis pour vider le réservoir du gaz, l'expansion Joule-Thomson est minimisée et donc le gaz sortant est moins froid. La chute de température à la sortie est moins élevée avec la désorption que sans la désorption. La question est : est-il possible d'extraire le froid produit par la

désorption extrait dans le lit adsorbant? Cette question sera étudiée au fil des prochaines phases du projet de liquéfaction.

Pour comparer l'effet de la pression initiale sur les chutes de température, quelques expansions étaient effectuées avec l'azote à une pression initiale de 1000 psi. Une des ces expansions, à une température initiale de 173 K est présentée dans la figure suivante.

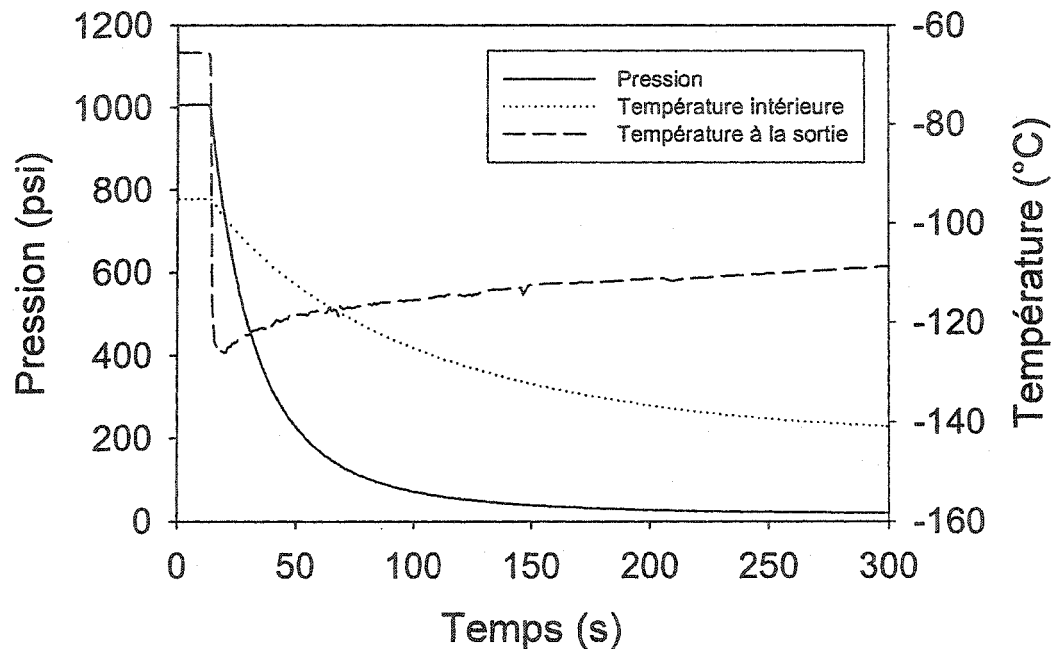


Figure 6-14 - Expansion d'azote avec une pression initiale 1000 psi

En doublant la pression initiale, la chute de température à la sortie a presque doublé étant de 33 K pour l'expansion à 500 psi à 61 K pour l'expansion à 1000 psi. Cependant, ceci n'était pas applicable pour les températures mesurées dans le lit adsorbant. La chute de température dans le lit a seulement augmenté de 41 K à 48 K. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'avec le charbon activé à 173 K, l'adsorption en excès maximum se produit à une pression d'approximativement 510 psi (3,8 MPa).

Au-dessus de cette pression, le gain de stockage dû à l'adsorption diminue comparé à la compression du gaz et l'effet de refroidissement dû à la désorption est donc réduit.

Toutes les expériences effectuées pendant cette phase du projet étaient reproductibles, c'est-à-dire que chaque expansion, avec une même température et pression initiale, produisait une même chute de température. Même si la masse thermique à la sortie (tuyauterie, orifice Joule-Thomson et valve de sortie) était prérefroidie ou non, les températures finales à l'intérieur du cylindre et à la sortie étaient toujours essentiellement les mêmes.

6.3 Discussion de la phase II

Les analyses préliminaires indiquaient que la section originale de sortie du système (l'orifice d'expansion, le thermocouple, la valve de sortie) n'était pas aussi bien isolée que le reste du cylindre. Cela se remarquerait par la température initiale du gaz de sortie qui était élevée comparativement au reste du cylindre. Ceci semblait indiquer que lors des expansions, une masse importante de gaz froid parvenant du lit d'adsorption servait à refroidir la section de sortie perdant ainsi l'effet de refroidissement utile de cette masse. Pour minimiser ces pertes, le système a été modifié. L'orifice d'expansion et la valve de sortie ont été remplacés par une valve à pointeau réduisant ainsi la masse thermique de la tuyauterie à la sortie. De plus, l'isolation de la section de sortie a été améliorée. Malgré ces modifications, les températures mesurées n'ont pas changé de manière significative.

Une autre difficulté d'interprétation était introduite par l'utilisation d'une seule jauge de pression du banc d'essai. Pour la durée des expériences, la pression à l'intérieur du cylindre était mesurée sans que la pression de sortie ne soit mesurée. Il était supposé que la pression de sortie était la pression atmosphérique (la sortie était connectée à l'extérieur avec un tuyau en plastique), sans que ce soit nécessairement le cas. Si la pression à la sortie était plus élevée, cela pourrait expliquer pourquoi la saturation était atteinte (de l'azote liquide était observé) dans les expansions sous-critiques sans que la température à la sortie ne corresponde à la température de saturation de l'azote à la pression atmosphérique. Soit il faut re-concevoir la sortie pour s'assurer que la

pression atmosphérique soit atteinte ou il faut ajouter une deuxième jauge pour mesurer la pression de sortie réelle.

Une troisième difficulté d'interprétation découle du fait que les expériences font intervenir deux phénomènes très différents. L'effet Joule-Thomson est instantané, mais par contre la désorption varie en fonction du temps. Le transfert de masse, dû à la diffusion sortant le gaz des pores de l'adsorbant avant son expansion, est réduit par l'effet d'adsorption. À cause de ce lent transfert de masse, le transfert de chaleur est moins grand et le refroidissement total de l'expansion et de la désorption est donc minimisé.

6.4 Conclusion de la phase II

Malgré les pertes de refroidissement et les difficultés d'interprétation des résultats, on remarque que les variations thermodynamique subites par le système sont importantes. Tel que mentionné dans la section précédente, quelques expériences ont produit de l'azote liquide. Encore plus important, on peut observer dans les figures que le refroidissement dû à la désorption est beaucoup plus grand que le refroidissement dû à l'effet Joule-Thomson.

Par contre, il est évident qu'il existe une résistance considérable au transfert de chaleur entre le lit d'adsorption et la sortie du cylindre. Cette résistance devra être considérée lors de la conception d'un système de liquéfaction; si le froid produit avec la désorption ne peut pas être extrait, il est inutile.

7 Conclusion

La thermodynamique de l'adsorption a été étudiée en utilisant des isothermes expérimentalement mesurées pour l'adsorption de l'azote sur le charbon activé. Ces isothermes ont été modélisées et les analyses de la thermodynamique ont été effectuées à partir de cette modélisation. Des équations qui décrivent les changements théoriques de température d'un système d'adsorption en fonction des changements de la pression dans la phase gazeuse ont été développées.

La chute de température atteinte avec une expansion et une désorption a été quantifiée à partir des isothermes pour un système qui contient de l'azote et du charbon activé. Comparativement à l'expansion Joule-Thomson, la désorption est plus efficace que l'expansion isenthalpique excepté pour les plus basses températures. Cela indique que la désorption pourrait être employée pour remplacer l'expansion conventionnelle dans toutes les étapes, sauf la dernière, dans un système de liquéfaction à petite échelle. Les résultats de ces études avec l'azote pourront être appliqués à l'hydrogène.

Malgré des pertes de refroidissement et des difficultés d'interprétation de résultats, les chutes de température mesurées pour le système décrit ci-dessus sont importantes. Des expériences ont confirmé que le refroidissement dû à la désorption est beaucoup plus grand que le refroidissement dû à l'effet Joule-Thomson. Ainsi, il est évident qu'il existe une résistance considérable au transfert de chaleur entre le lit d'adsorption et la sortie du système qui devrait être considérée lors de la conception d'un système de liquéfaction.

8 Références

- ⁱ Alleau, T. et C. Ngô. 2001. « Les promesses de l'hydrogène ». *CLEFS CEA*, Commissariat à l'énergie atomique : 14-15.
- ⁱⁱ Chambers, A., C. Park, R.T.K. Baker et N.M. Rodriguez. 1998. « Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers » . *Physical Chemistry B* 102 (22) : 4253-4256.
- ⁱⁱⁱ Barron, Randall. 1966. *Cryogenic Systems*. USA: McGraw-Hill, Inc.
- ^{iv} Eliasson, B. et U. Bossel. 2002. « Future of the Hydrogen Economy – Part 2 » . *EV World*. <http://www.evworld.com/databases/print.cfm?storyid=475> (consultation le 4 mars 2003).
- ^v Hyweb. *LBST Analysis – Hydrogen Liquefaction*. <http://www.hyweb.de/index-e.html> (consultation le 4 mars 2003).
- ^{vi} Matsuda, M et M. Nagami. 1997. « Study of Large Hydrogen Liquefaction Process » . *Engineering Advancement Association of Japan*. <http://www.ena.or.jp/WE-NET/robun/1997/e5/sanso1997.html> (consultation le 4 mars 2003).
- ^{vii} Fischer, S et S. Labinov. 2002. « Not-In-Kind Technologies for Residential and Commercial Unitary Equipment » . *US Department of Energy*. http://www.eere.energy.gov/solar/pdfs/sda_not_in_kind.pdf (consultation le 30 août, 2004).
- ^{viii} Wollan, J. J., G. W. Swift, S. Backhaus et Gardner, D.L. 2002. *Development of a thermoacoustic natural gas liquefier*. Présentation au 2002 AIChE New Orleans Meeting.
- ^{ix} International Clean Energy Network Using Hydrogen Conversion. 1999. « 1999 Annual Report » . *Engineering Advancement Association of Japan*. http://www.ena.or.jp/WE-NET/report/1999/english/09_3.html (consultation le 26 août 2004).
- ^x Florida Solar Energy Centre. 2003. *NASA Research*. <http://www.fsec.ucf.edu/hydrogen/nasa-jan2003.htm> (consultation le 26 août 2004).
- ^{xi} Ginoux, J. L. 1993. *Adsorption, surface spécifique et porosité*. France : Laboratoire Sciences des Surfaces et Matériaux Carbonés.
- ^{xii} Chan, C. K., E. Tward et D. D. Elleman. 1982. « Miniature J-T refrigerators using adsorption compressors » . *Advances in cryogenic engineering* (27) : 735-43.
- ^{xiii} Sircar, S. 1999. « Gibbsian Surface Excess for Gas Adsorption - Revisited » . *Ind. Eng. Chem. Res.* (38) : 3670-3682.

^{xiv} Steel, W. A. 1974. *The interaction of gases with solid surfaces*. Pergamon Press Ltd.

^{xv} Gregg, S. J. et K. S. W. Sing. 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London : Academic Press, 303 p.

^{xvi} Myers, A. L. et P. A. Monson. 2002. « Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and Experiment » . *Langmuir* (18) : 10261-10273.

^{xvii} National Instruments Corporation. 1995. *LabVIEW, Version 4.0*. USA.

^{xviii} Lemmon, E.W., A. P. Peskin, M. O. McLinden, et D. G. Friend. 2002. *NIST72 Thermodynamic and Transport Properties of Pure Fluids – NIST Standard Reference Database 12, Version 5.0*. États-Unis. US. Secretary of Commerce.

^{xix} Dreisbach, F., R. Staudt, et J. U. Keller, J. U. 1999. « High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon » *Adsorption*. (5) 215-227.

^{xx} Herbst, A. et P. Harting. 2002. « Thermodynamic Description of Excess Isotherms in High-Pressure Adsorption of Methane, Argon and Nitrogen » *Adsorption*. (8) 111-123.

^{xxi} Yang, L. C., T. D. Vo et H. H. Burris. 1982. « Nitrogen adsorption isotherms for zeolite and activated carbon » *Cryogenics*. (12) 625-634.

^{xxii} Zhou, L., Y. Zhou, S. Bai, C. Lü et B. Yang. 2001. « Determination of the Adsorbed Phase Volume and Its Application in Isotherm Modeling for the Adsorption of Supercritical Nitrogen on Activated Carbon » *J. Colloid Interface Sci.* (239) 33-38.

^{xxiii} Chahine, R. et T.K. Bose. 1994. « Low-Pressure Adsorption Storage of Hydrogen » *Int. J. Hydrogen Energy*. (19) 2, 161-164.

^{xxiv} Prasad, M., B. S. Akkumardi, S. C. Rastogi, R. R. Rao et K. Srinivasan. 1996. *Carbon* « Adsorption characteristics of the charcoal-nitrogen system at 79-320 K and pressures to 5 MPa » (4) 1401-1406.

^{xxv} Martí'nez-Alonso, A., J. M. D. Tasco'n et E. J. Bottani. 2000. « Physisorption of Simple Gases on C60 Fullerene » *Langmuir*. (16) 1343-1348.

^{xxvi} Yoo, D., G. Rue, M. H. W. Chan, Y. Hwang et H. Kim. 2003. « Study of Nitrogen Adsorbed on Open-Ended Nanotube Bundles » *J. Phys. Chem. B*. (107) 1540-1542.

-
- ^{xxvii} Kanedo, K., K. Shimizu et T. Suzuki. 1992. « Intrapore field-dependent micropore filling of supercritical N₂ in slit-shaped micropores » *J. Chem. Phys.* (97) 8705-8711.
- ^{xxviii} Siperstein, F., A. L. Myers et O. Talu. 2001. « Gas Storage: Absolute Adsorption Versus Excess Adsorption » *Proceedings of Fundamentals of Adsorption 7, Nagasaki, Japan*. 311.
- ^{xxix} Bradley, R. H. et B. Rand. 1991. « A comparison of the adsorption behavior of nitrogen, alcohols, and water towards active carbons » *Carbon*. (29) 1165-1172.
- ^{xxx} Wang, R.Z, Y.X Xu, J.Y. Wu, et W. Wang. 1998. « Experiments on heat-regenerative adsorption refrigerator and heat pump » *International Journal of Energy Research*. (22) 935-941.
- ^{xxxi} Miles, D.J. et S.V. Shelton. 1996. « Design and testing of a solid-sorption heat-pump system » *Applied Thermal Engineering*. (16) 389-394.
- ^{xxxii} Czerny, A., P. Bénard et R. Chahine. 2005. « Adsorption of Nitrogen on Granular Activated Carbon: Experiment and Modeling » *Langmuir*. Article accepté pour publication.
- ^{xxxiii} Myers, A.L. 2002. « Thermodynamics of Adsorption in Porous Materials » *AIChE*. (47) 145-160.
- ^{xxxiv} Chan, C.K. 1982. *NASA CP*. (2287) 323.

Annexe A

Minimum d'énergie nécessaire pour liquéfier un gaz

La loi générale de la thermodynamique pour les débits constants d'un gaz ou d'un liquide est la suivanteⁱⁱⁱ :

$$\dot{Q}_{net} - \dot{W}_{net} = \sum_{sorties} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c} \right) - \sum_{entrées} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c} \right), \quad (A-1)$$

où \dot{Q}_{net} est le transfert de chaleur net provenant ou se dirigeant vers le système,

\dot{W}_{net} est le travail net fait par ou sur un système, h est l'enthalpie, $\frac{v^2}{2g_c}$ est l'énergie cinétique (l'énergie due à la vitesse v du fluide comparée à la constante de gravité g_c étant un facteur de conversion) et $\frac{zg}{g_c}$ est l'énergie potentielle (l'énergie due à l'élévation z du fluide comparée à la gravité g).

Selon l'hypothèse que les énergies cinétique et potentielle sont très petites comparées à l'enthalpie du fluide, l'équation A-1 se simplifie à :

$$\dot{Q}_{net} - \dot{W}_{net} = \sum_{sorties} \dot{m}h - \sum_{entrées} \dot{m}h. \quad (A-2)$$

Due à la première loi de thermodynamique, l'équation A-2 se convertit en :

$$\dot{Q}_R - \dot{W} = \dot{m}(h_f - h_i) = -\dot{m}(h_i - h_f). \quad (A-3)$$

Puisque dans le cycle de Carnot (présenté dans la figure 1 du texte) le transfert de chaleur est réversible et isothermique et que le processus du point 2 au point f est isentropique (et donc $s_2 = s_f$),

$$\dot{Q}_R = \dot{m}T_1(s_2 - s_i) = -\dot{m}T_1(s_i - s_f). \quad (A-4)$$

En substituant \dot{Q}_R de l'équation A-3, l'équation A-4 devient :

$$\frac{\dot{W}_i}{\dot{m}^g} = T_1(s_i - s_f) - (h_i - h_f) = -\frac{\dot{W}_i}{\dot{m}^f}. \quad (A-5)$$

Annexe B

Expansion Joule-Thomson

L'effet Joule-Thomson (J-T) est le terme utilisé pour désigner la chute de température d'un gaz comprimé causée par une expansion libre. Celle-ci se définit par un gaz de haute pression qui passe à travers un étranglement important comme un réducteur concentrique ou un bouchon poreux.

Ce phénomène a été découvert par Joule en 1843 lorsqu'il a mené une de ses plus importantes expériences. Deux cuves connectées par une valve étaient immergées dans un bain d'eau contenant un thermomètre qui détectait les changements de température. Avec la valve fermée, une de ces cuves avait une pression initiale de 2 MPa (20 atm) tandis que l'autre était sous vide. Quand la valve a été ouverte, aucun changement de température n'a été détecté dans le bain. Joule en est venu à la conclusion que l'énergie interne d'un fluide n'est pas fonction de son volume spécifique. Cela implique que l'enthalpie d'un fluide est constante lors d'une expansion instantanée.

Le phénomène J-T est irréversible puisque le système n'est pas à l'équilibre. La figure B-1 ci-dessous présente un exemple d'une expansion J-T. Dans ce système, la membrane qui sépare les deux sections, une remplie de gaz et l'autre vide, est rompue pour laisser le gaz passer de la zone de haute pression à la zone de basse pression.

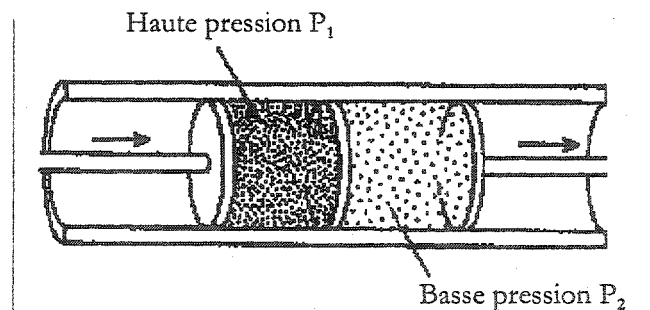


Figure B-1 - Écoulement d'un gaz à travers un bouchon poreux^{B-1}

Dû au changement important de vitesse, le gaz en expansion doit travailler pour contrer les forces d'attraction des molécules. Le résultat s'exprime par une chute de pression brusque du fluide impliquant ainsi un changement de température. Dans ce

processus, aucun travail externe n'est effectué par le fluide, et à cause de la rapidité de l'expansion, aucun échange de chaleur ne se produit.

Ce changement de température peut être calculé à partir des équations de base de la thermodynamique. Puisqu'il n'y a pas de travail ni d'échange de chaleur, il n'y a pas de changement d'enthalpie.

$$dH(T, P) = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial P} dP = 0, \quad (\text{B-1})$$

où H est l'enthalpie, T est la température et P est la pression du fluide.

Donc, le changement de température est relatif à la chute de pression :

$$\frac{dT}{dP} = \frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P}. \quad (\text{B-2})$$

Le changement de température observé peut être positif ou négatif dépendant de la température initiale et de la nature du gaz. La valeur et le signe de ce changement sont déterminés par le coefficient Joule-Thomson μ_{J-T} :

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H,N} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N}} = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} - V \right], \quad (\text{B-3})$$

où C_p est la chaleur spécifique et V est le volume du gaz.

Chaque substance a un coefficient J-T caractéristique dépendant de sa pression et de sa température initiale. En conséquence, pour toutes les pressions initiales différentes, chaque substance a une température d'inversion caractéristique où le signe de μ_{J-T} change. Si la température initiale du gaz est en-dessous de sa température d'inversion, μ_{J-T} sera positif et une chute de pression causera le refroidissement du fluide. Parce que les valeurs de μ_{J-T} augmentent lorsque les températures initiales sont plus basses, le refroidissement J-T devient plus effectif. La dépendance envers la température et la pression est exprimée selon une courbe

d'inversion J-T caractéristique pour chaque substance. Une courbe d'inversion est présentée dans la figure suivante. La ligne délimite la frontière où μ_{J-T} est égal à zéro.

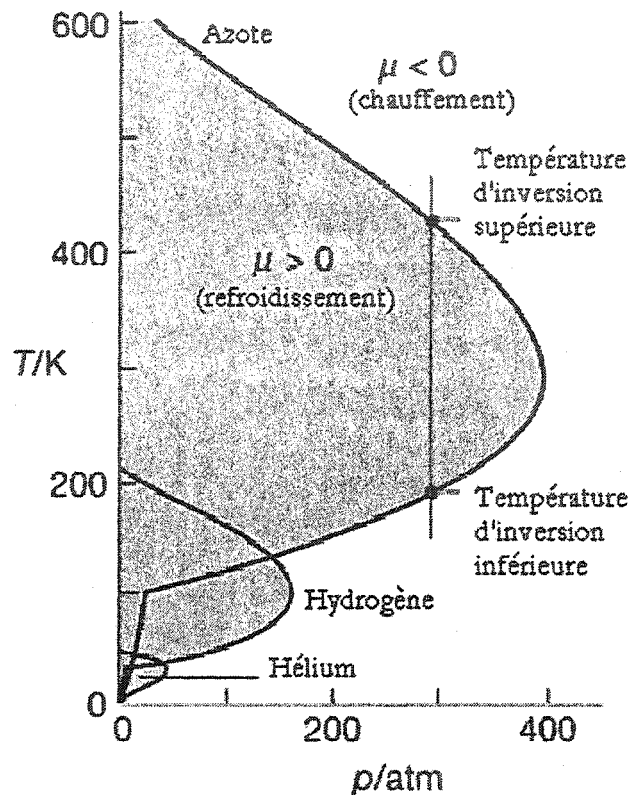


Figure B-2 - Courbe d'inversion Joule-Thomson^{B-ii}

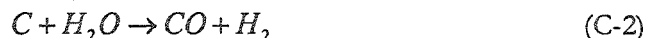
Des conditions initiales situées à l'intérieur de cette courbe impliqueront une chute de température causée par une chute de pression. À l'extérieur de cette courbe, une chute de pression impliquera une augmentation de la température.

Dans les systèmes de liquéfaction, le phénomène d'expansion J-T assure qu'à partir de conditions (température et pression) initiales à l'intérieur de la courbe d'inversion, un refroidissement du gaz se produit. Tel qu'illustré à la figure B-2, les basses températures et pressions requises pour effectuer le refroidissement Joule-Thomson font que ce processus est difficile à appliquer pour l'hydrogène.

Annexe C

Matériau adsorbant

Le charbon activé utilisé dans les expériences a été préparé par activation physique dans les laboratoires de l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH). Ce processus comprend la pyrolyse d'un précurseur organique de carbone à une température élevée (entre 850 °C et 950 °C) et une réaction avec un gaz d'oxydation (CO₂ et/ou la vapeur d'eau). Les réactions d'oxydation sont représentées par les expressions suivantes :



La combustion du carbone à l'intérieur de chaque granule forme une structure poreuse et ouvre les pores déjà existants. Les précurseurs utilisés sont des structures de carbone denses, par exemple des noix de coco. Ces matériaux de carbone ont préalablement été carbonisés ou pyrolysés par chauffage dans une atmosphère inerte pour enlever les composants volatiles et les liquides tels que l'eau, le méthanol, l'acide acétique ou des hydrocarbures lourds. Cette méthode réduit la masse initiale du précurseur d'environ 70 %.

Le four rotatif expérimental développé à l'IRH a un gain thermique extérieur élevé. Il permet un contrôle précis de l'injection des gaz à l'aide d'un contrôleur de débit massique pour le CO₂ et d'une pompe péristaltique pour l'eau. L'activation physique des noix de coco pyrolysées produit du charbon activé en granules possédant une structure majoritairement microporeuse avec des pores de 0,4 nm à 2,0 nm. Cette structure est la plus efficace pour le stockage des gaz à basse pression.

Paramètres d'activation

L'activation physique, une réaction d'oxydation avec le carbone, doit être localisée à l'intérieur des granules de charbon et non à la surface. Pour se faire, la température du four et le débit massique des gaz d'oxydation doivent être contrôlés précisément de façon à obtenir une vitesse d'oxydation acceptable.

L'efficacité d'activation est définie comme le rapport entre la combustion interne et externe des granules de charbon. Pour le four de l'IRH, ce rapport est maintenu entre 55 % et 65 %. Au fur et à mesure que le processus d'activation s'effectue, la structure poreuse interne se forme et la densité des granules diminue. La réduction de la densité est donc une manière utile de déterminer la vitesse d'activation. Cette dernière se situe normalement entre 2,0 et 3,0 g/ml par heure.

Capacité d'adsorption

Pour les charbons activés avec haute microporosité, tel que celui dérivé des noix de coco, il y a une relation linéaire entre la surface spécifique du charbon et sa capacité d'adsorber un gaz, la capacité étant exprimée par unité de masse de charbon. Par contre, cette relation n'est pas valable pour la capacité volumétrique. Puisque la capacité volumétrique est égale à la capacité massique multipliée par la masse du charbon qui occupe un volume fixe, une conclusion peut être tirée : il existe une valeur maximale, de l'ordre de 0,33 g/ml, qui correspond à la densité du charbon. Cette caractéristique est considérée lorsque la capacité d'adsorption et le stockage sont mesurés.

Surface spécifique

La structure poreuse peut être évaluée grâce à des mesures de l'adsorption de l'azote à 77 K. L'isotherme produite est utilisée pour la détermination de plusieurs caractéristiques dont la surface spécifique avec le modèle BET, qui est directement relié à la porosité du charbon. La figure C-1 présente la surface spécifique en fonction de la densité d'un échantillon de charbon produit avec un précurseur de noix de coco. L'échantillon utilisé dans le cadre du projet possède une densité de 0,34 g/ml et une surface spécifique d'approximativement 2000 m²/g.

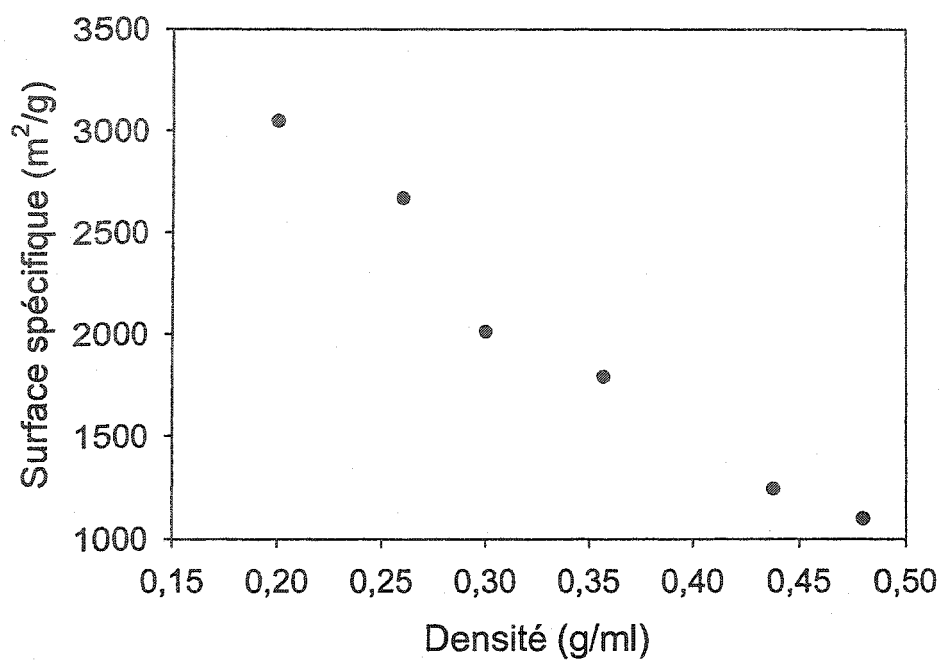


Figure C-1 - Surface spécifique en fonction de la densité

Annexe D

Mesure des isothermes

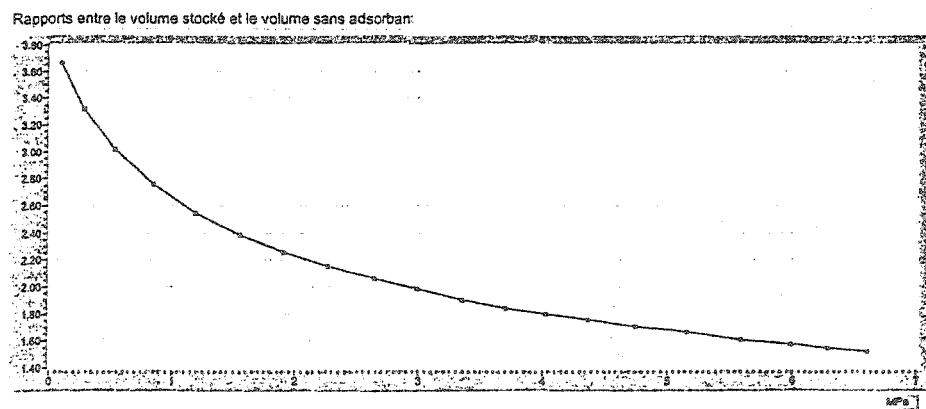
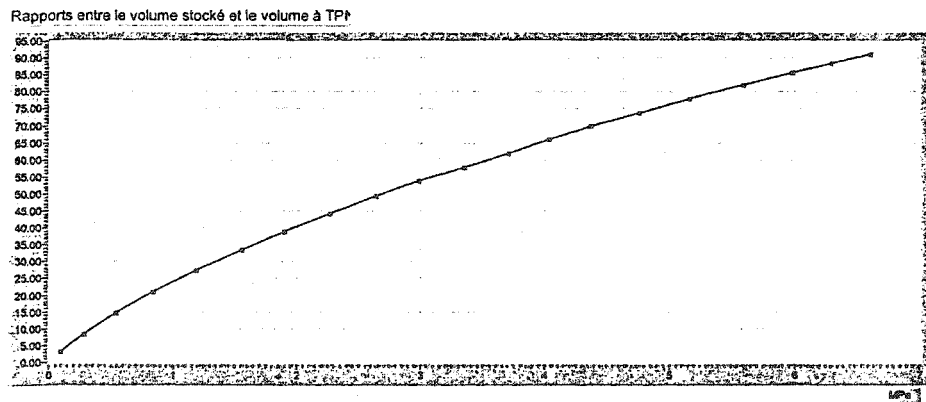
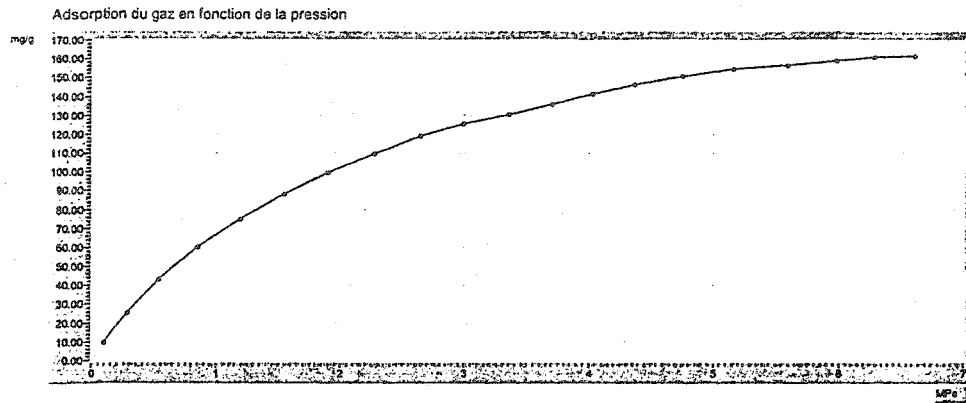
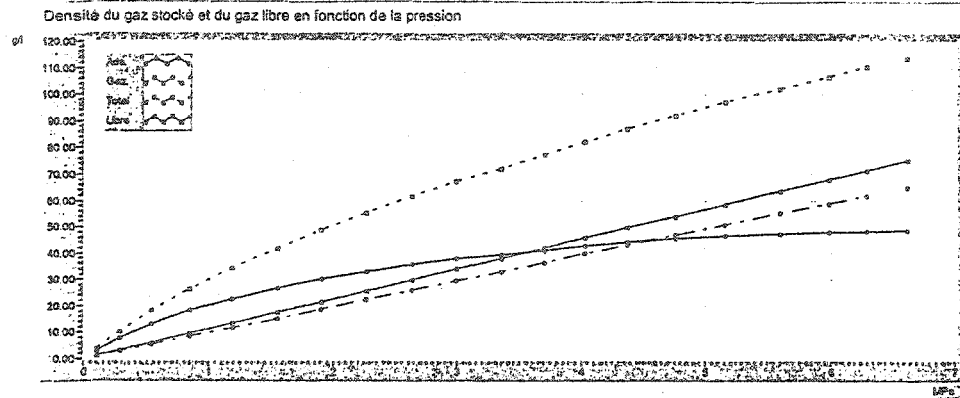
Les pages suivantes présentent les résultats non-traités des mesures des isothermes d'adsorption d'azote sur le charbon activé C034.

Paramètres

Titre May 12, 2003 Sample C034		Température de la cellule de mesure 25.00 °C	
Date 12 mai, 2003	Pression maximale pour Δp_1 (psi) 1000	Pression maximale pour Δp_2 (psi) 0	Δp_1 (psi) 50
			Δp_2 (psi) 0
Fichier de paramètres de l'expérience C:\My documents\H2adsorp\may 12.exp	Masse adsorbant (g) 37.61	Volume adsorbant (ml) 125.00	Densité adsorbant (g/ml) 0.30
Fichier de rapport de volume C:\My documents\H2adsorp\Data\may 12.vol	Constante des gaz parfaits (kPa·ml/K·mol) 8313.9910	Masse molaire de l'hydrogène (g/mol) 2.016	Volumes de la cellule de référence (ml) 179.2 Valve V6 ouverte 161.5 Valve V6 fermée
Fichier de données C:\My documents\H2adsorp\Data\may 12.dat	Volume cellule de mesure vide (ml) 144.0	Volume mort cellule de mesure (ml) 128.68	Densité théorique du graphite (g/ml) 2.28
			Densité calculée du graphite (g/ml) 2.46

Résultats

Résultats		Pression (MPa)	Adsorption (mg/g)	Phase gazeuse (g/l)	Phase adsorbée (g/l)	Total (g/l)	Volume stocké par rapport au volume à TPN	Densité du gaz libre (g/l)	Facteur de gain en volume
0.09	9.39	0.88	2.83	3.70	2.97	1.01	3.66		
0.27	25.30	2.69	7.61	10.30	8.26	3.10	3.32		
0.53	42.91	5.21	12.91	18.12	14.52	6.00	3.02		
0.84	60.04	8.28	18.06	26.35	21.11	9.54	2.76		
1.19	74.99	11.67	22.56	34.24	27.43	13.45	2.55		
1.55	88.28	15.21	26.56	41.77	33.47	17.52	2.38		
1.90	99.58	18.67	29.96	48.63	38.96	21.51	2.26		
2.26	109.60	22.31	32.98	55.29	44.30	25.70	2.15		
2.63	118.71	25.93	35.72	61.64	49.39	29.87	2.06		
2.98	125.49	29.38	37.76	67.13	53.79	33.84	1.98		
3.34	130.42	32.89	39.24	72.13	57.79	37.89	1.90		
3.70	135.56	36.43	40.78	77.22	61.87	41.97	1.84		
4.03	141.36	39.71	42.53	82.24	65.90	45.75	1.80		
4.36	146.22	43.06	43.99	87.05	69.75	49.60	1.75		
4.75	150.78	46.82	45.36	92.18	73.86	53.94	1.71		
5.16	154.61	50.84	46.52	97.36	78.01	58.57	1.66		
5.59	156.69	55.13	47.14	102.27	81.95	63.51	1.61		
5.98	158.91	58.94	47.81	106.75	85.53	67.90	1.57		
6.30	160.84	62.05	48.39	110.44	88.49	71.48	1.54		
6.62	161.56	65.19	48.61	113.80	91.18	75.11	1.52		

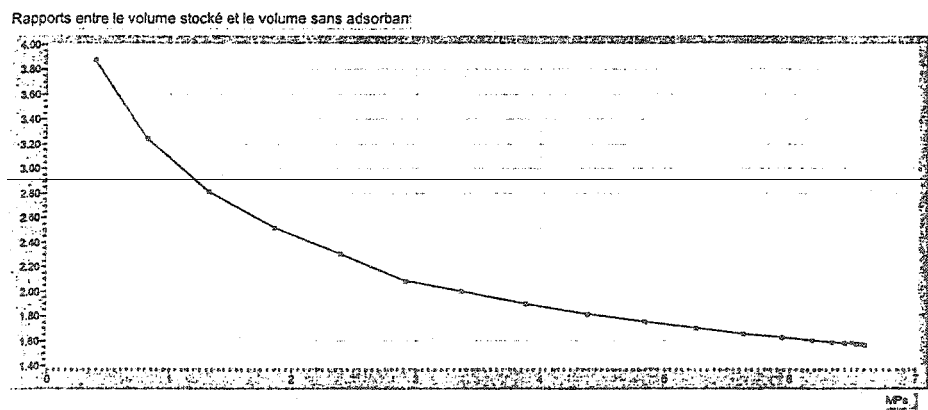
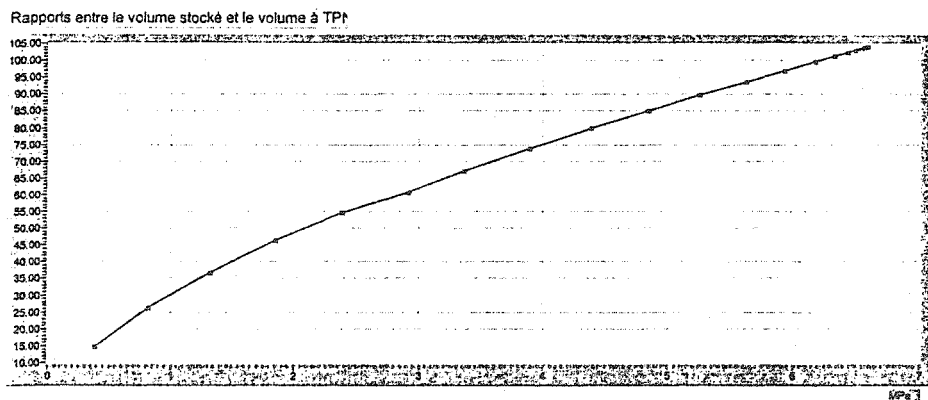
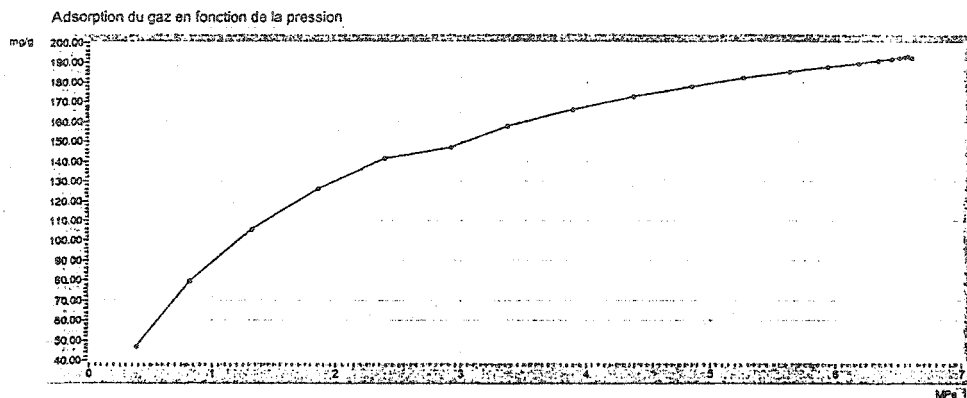
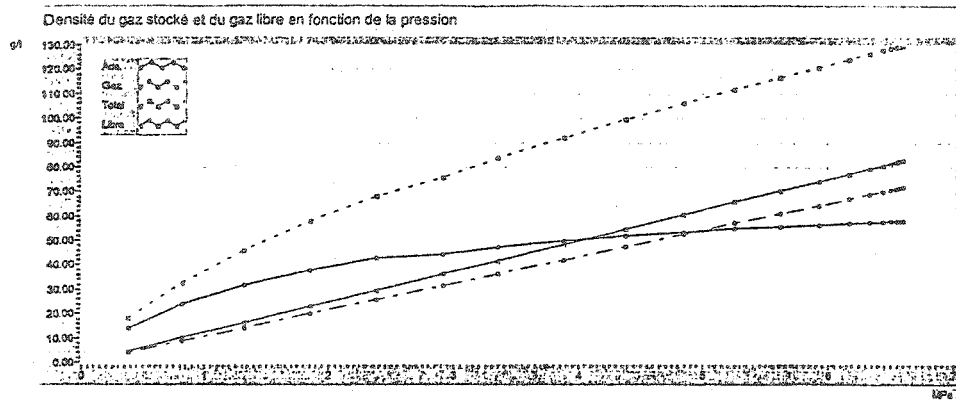


Paramètres

Titre Isotherme d'adsorption de l'azote à T= 0 °C sur CO34		Température de la cellule de mesure 0.00 °C	
Date 21 octobre, 2003	Pression maximale pour Δp_1 (psi) 1000	Pression maximale pour Δp_2 (psi) 50	Δp_1 (psi) 50
			Δp_2 (psi) 0
Fichier de paramètres de l'expérience C:\My documents\H2adsorp\oct 21 0degC.exp	Masses adsorbant (g) 37.61	Volumes adsorbant (ml) 125.00	Densité adsorbant (g/ml) 0.30
Fichier de rapport de volume C:\My documents\H2adsorp\Data\oct 21 0degC.vol	Constante des gaz parfaits (kPa·ml/K·mol) 8313.9910	Masses molaires de l'hydrogène (g/mol) 2.016	Volumes de la cellule de référence (ml) 179.2 Valve V6 ouverte 161.6 Valve V6 fermée
Fichier de données C:\My documents\H2adsorp\Data\oct 21 0degC.dat	Volumes cellule de mesure vide (ml) 144.0	Volumes mort cellule de mesure (ml) 128.01	Densité théorique du graphite (g/ml) 2.28
			Densité calculée du graphite (g/ml) 2.36

Résultats

Resultats		Pression (MPa)	Adsorption (mg/g)	Phase gazeuse (g/l)	Phase adsorbée (g/l)	Total (g/l)	Volumé stocké par rapport au volume à TPN	Densité du gaz liqre (g/l)	Facteur de gain en volume (%)
0.38	46.88	4.07	14.10	18.17	14.56	4.69	3.88		
0.81	79.80	8.76	24.01	32.77	26.26	10.09	3.25		
1.31	105.55	14.16	31.76	45.92	36.79	16.31	2.81		
1.85	126.31	19.96	38.00	57.96	46.44	22.99	2.52		
2.38	141.85	25.69	42.68	68.36	54.78	29.59	2.31		
2.91	147.23	31.48	44.30	75.77	60.71	36.26	2.09		
3.35	158.08	36.30	47.56	83.86	67.19	41.82	2.01		
3.88	166.18	42.09	50.00	92.09	73.78	48.49	1.90		
4.38	172.93	47.52	52.03	99.55	79.76	54.74	1.82		
4.84	177.95	52.59	53.54	106.13	85.04	60.59	1.75		
5.25	182.36	57.13	54.86	111.99	89.73	65.81	1.70		
5.62	185.33	61.13	55.76	116.89	93.66	70.42	1.66		
5.93	187.99	64.52	56.56	121.08	97.02	74.33	1.63		
6.18	189.83	67.25	57.11	124.36	99.64	77.47	1.61		
6.34	191.12	69.00	57.50	126.50	101.36	79.49	1.59		
6.44	192.05	70.14	57.78	127.92	102.50	80.80	1.58		
6.50	192.66	70.83	57.96	128.79	103.19	81.59	1.58		
6.54	193.11	71.30	58.10	129.40	103.69	82.14	1.58		
6.57	193.26	71.61	58.14	129.75	103.96	82.49	1.57		
6.60	192.72	71.91	57.98	129.89	104.08	82.84	1.57		

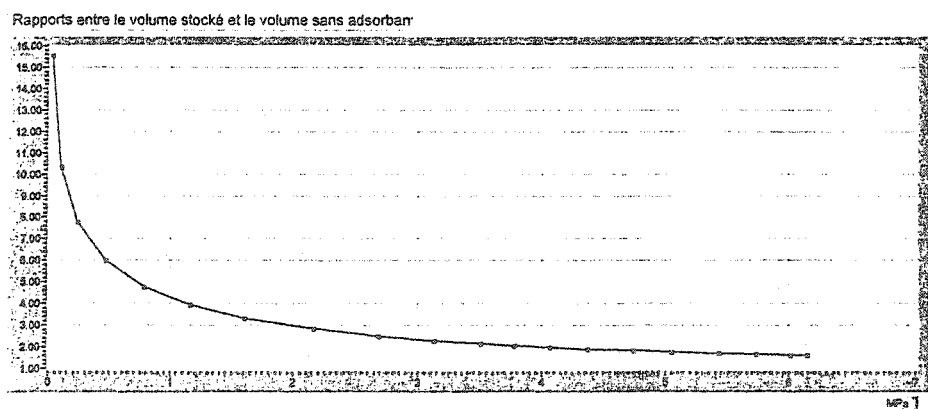
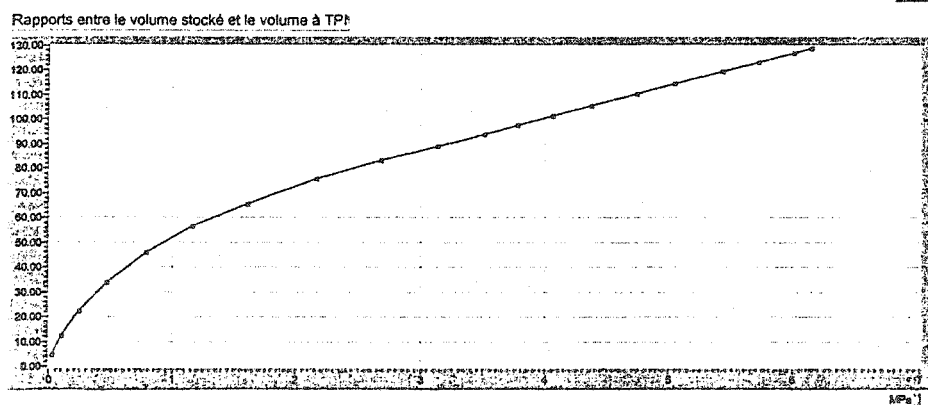
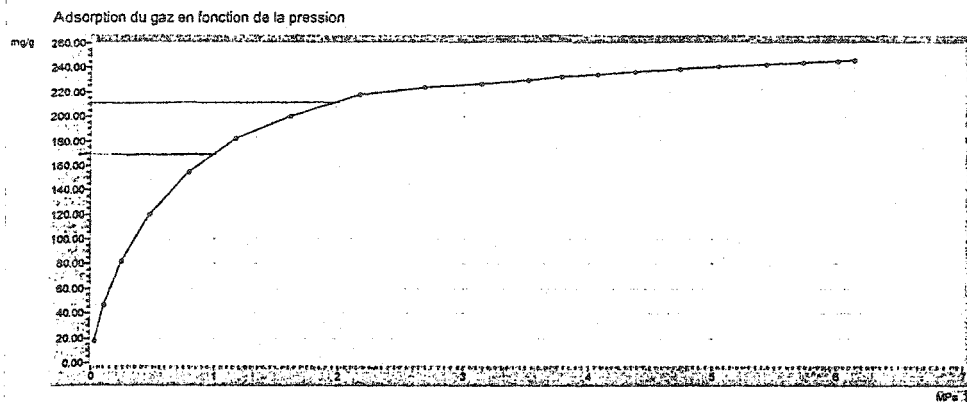
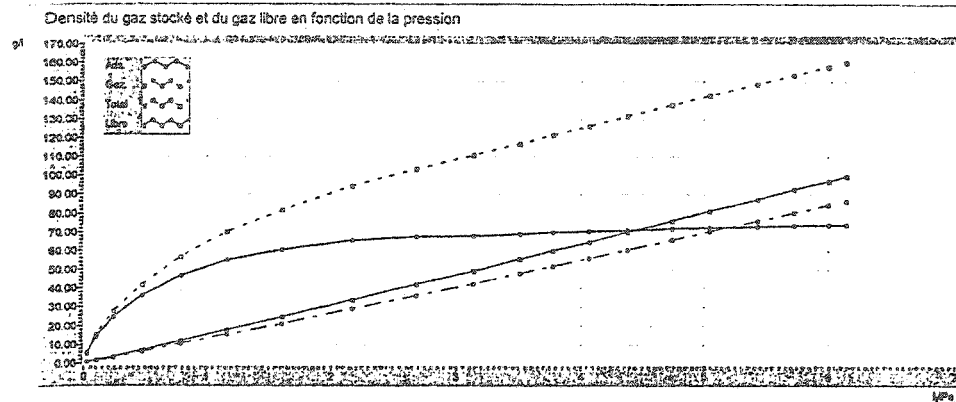


Paramètres

Titre May 15 2003. C034. Temp = -50 degC.		Température de la cellule de mesure -50.00 °C	
Date 15 mai, 2003	Pression maximale pour $\Delta p1$ (psi) 1000	Pression maximale pour $\Delta p2$ (psi) 0	$\Delta p1$ (psi) 50
			$\Delta p2$ (psi) 0
Fichier de paramètres de l'expérience C:\My documents\H2adsorp\may 15 exp	Masse adsorbant (g) 37.61	Volume adsorbant (ml) 125.00	Densité adsorbant (g/ml) 0.30
Fichier de rapport de volume C:\My documents\H2adsorp\Data\may 15.vol	Constante des gaz parfaits (kPa*ml/K/mol) 8313.9910	Masse molaire de l'hydrogène (g/mol) 28.010	Volumes de la cellule de référence (ml) 179.2 Valve V6 ouverte 181.6 Valve V6 fermée
Fichier de données C:\My documents\H2adsorp\Data\may 15.dat	Volume cellule de mesure vide (ml) 144.0	Volume mort cellule de mesure (ml) 128.68	Densité théorique du graphite (g/ml) 2.28 Densité calculée du graphite (g/ml) 2.46

Résultats

Résultats		Pression (MPa)	Adsorption (mg/g)	Phase gazeuse (g/l)	Phase adsorbée (g/l)	Total (g/l)	Volume stocké par rapport au volume à TPN	Densité du gaz libre (g/l)	Facteur de gain en volume
0.02	17.17	0.31	5.17	5.47	4.39	0.35	15.50		
0.10	46.30	1.29	13.93	15.22	12.19	1.48	10.27		
0.24	82.21	3.12	24.73	27.85	22.32	3.59	7.76		
0.47	119.63	6.15	35.99	42.14	33.76	7.08	5.95		
0.78	154.92	10.40	46.61	57.01	45.68	11.98	4.76		
1.16	182.06	15.50	54.77	70.28	56.31	17.86	3.93		
1.61	200.41	21.52	60.29	81.82	65.56	24.79	3.30		
2.16	217.18	29.21	65.34	94.54	75.76	33.65	2.81		
2.68	223.91	36.38	67.37	103.74	83.13	41.91	2.48		
3.13	226.46	42.74	68.13	110.87	88.84	49.23	2.25		
3.50	229.39	48.02	69.01	117.04	93.78	55.32	2.12		
3.77	232.44	51.88	69.93	121.81	97.60	59.77	2.04		
4.06	233.92	56.05	70.38	126.43	101.30	64.57	1.96		
4.37	236.28	60.53	71.09	131.61	105.45	69.73	1.89		
4.74	238.77	65.83	71.83	137.66	110.31	75.84	1.82		
5.05	241.05	70.40	72.52	142.92	114.52	81.10	1.76		
5.43	242.66	75.91	73.01	148.92	119.32	87.45	1.70		
5.72	244.31	80.35	73.50	153.86	123.28	92.57	1.66		
6.01	245.29	84.52	73.80	158.32	126.85	97.37	1.63		
6.14	246.11	86.57	74.04	160.61	128.69	99.73	1.61		



Paramètres

Titre

May 21 2003. C034. Temp = -75.00

Date

21 mai, 2003

Fichier de paramètres de l'expérience

C:\My documents\H2adsorp\m

Fichier de rapport de volume

C:\My documents\H2adsorp\Do

Fichier de données

C:\My documents\H2adsorp\

Température de la cellule de mesure

-75.00 °C

Pression maximale pour Δp_1 (psi)

0

Pression maximale pour Δp_2 (psi)

0

Δp_1 (psi)

50

Δp_2 (psi)

0

Volume adsorbant (g)

51

Volume adsorbant (mL)

125.00

Densité adsorbant (g/mL)

0.30

Constante des gaz (kPa·mL/mole)

8.0910

Massa molaire de l'hydrogène (g/mole)

2.016

Volumes de la cellule de référence (mL)

179.2

161.6

Valve V6 ouverte

Valve V6 fermée

Volume de la cellule de mesure (mL)

0

Volume mort cellule de mesure (mL)

1.29

Densité théorique du graphite (g/mL)

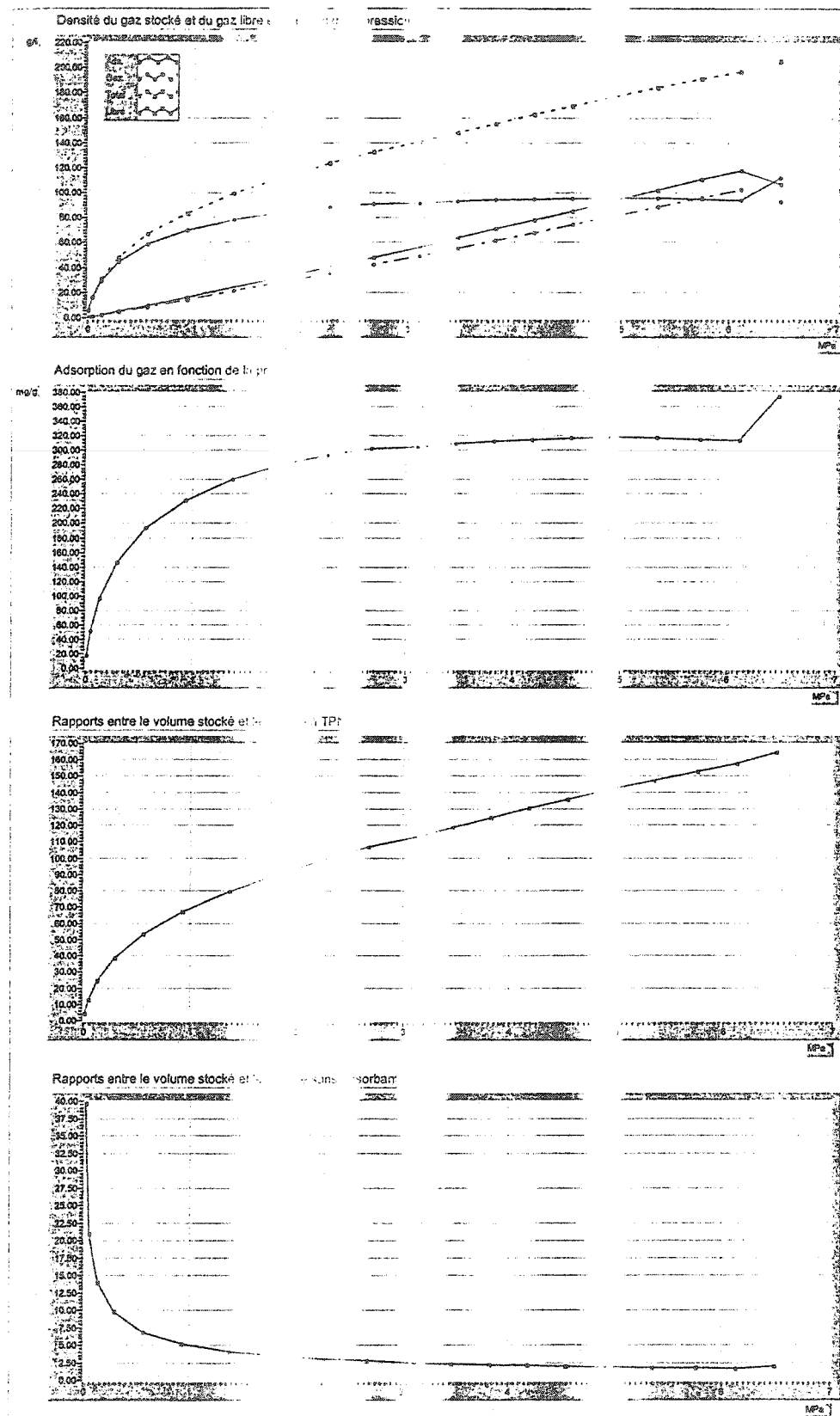
2.29

Densité calculée du graphite (g/mL)

2.48

Résultats

	Pression (MPa)	Adsorption (mg/g)	Volume adsorbé (mL)	Volume total (g/L)	Volume stocké par rapport au volume à TPN	Densité du gaz libre (g/L)	Facteur de gain en volume
0.01	0.01	17.94	0.01	5.52	4.42	0.14	39.70
0.05	0.05	51.71	0.05	16.23	13.00	0.77	20.96
0.13	0.13	96.39	0.13	30.93	24.78	2.22	13.92
0.29	0.29	146.26	0.29	48.31	38.71	4.96	9.74
0.56	0.56	193.44	0.56	66.56	53.33	9.63	6.91
0.93	0.93	231.43	0.93	83.64	70.02	16.14	5.18
1.37	1.37	260.36	1.37	99.23	79.51	24.08	4.12
1.82	1.82	279.99	1.82	112.28	90.97	32.31	3.48
2.27	2.27	293.89	2.27	123.73	99.14	40.68	3.04
2.68	2.68	302.20	2.68	132.94	106.52	48.40	2.75
3.11	3.11	304.21	3.11	140.79	112.81	56.76	2.48
3.47	3.47	308.67	3.47	148.14	118.70	63.67	2.33
3.83	3.83	312.40	3.83	155.53	124.62	70.90	2.19
4.19	4.19	315.17	4.19	162.71	130.37	78.21	2.08
4.54	4.54	316.98	4.54	169.56	135.86	85.48	1.98
4.90	4.90	318.00	4.90	176.29	141.25	92.87	1.90
5.34	5.34	316.95	5.34	183.96	147.40	102.07	1.80
5.76	5.76	315.13	5.76	190.87	152.94	110.66	1.72
6.12	6.12	313.73	6.12	196.93	157.79	118.13	1.67
6.48	6.48	374.03	6.48	205.45	162.62	107.04	1.92



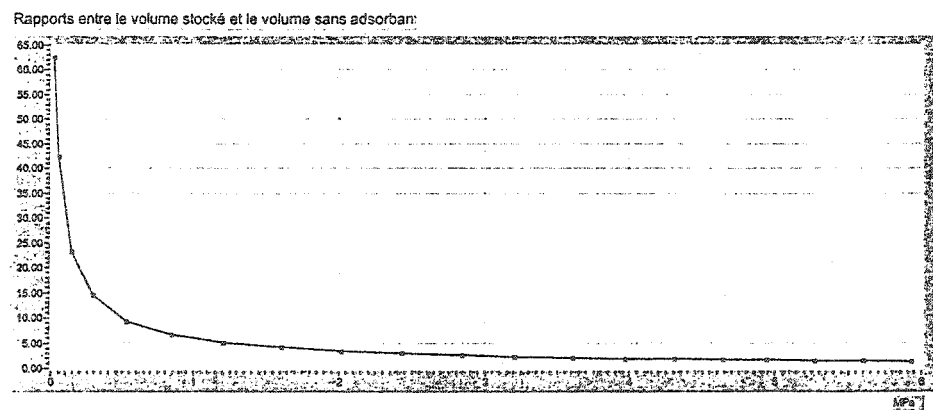
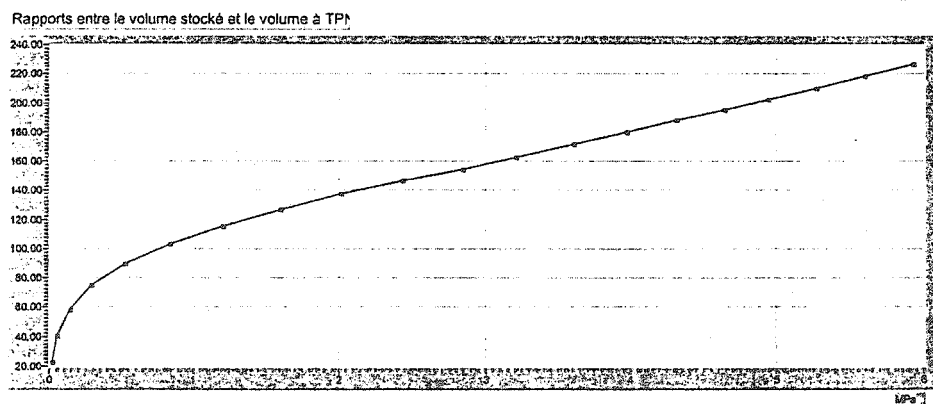
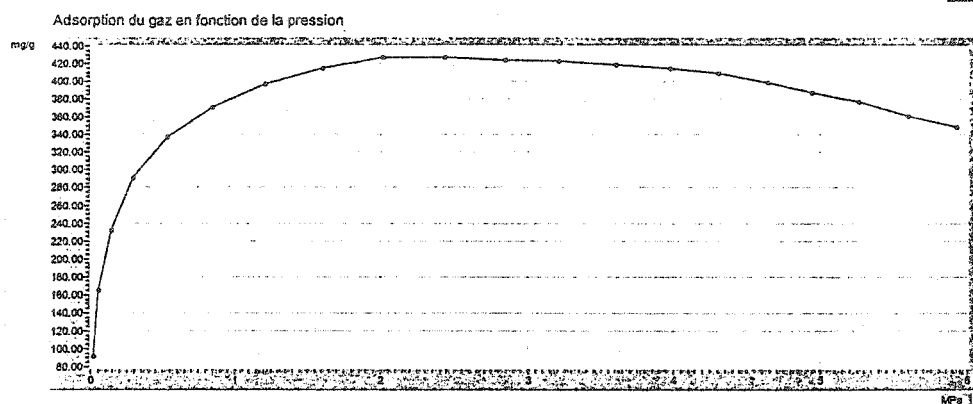
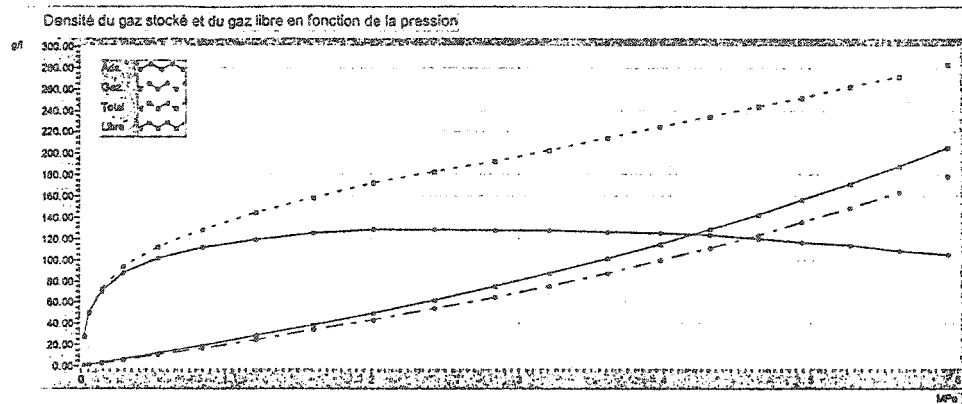
Paramètres

Titre Isotherme d'adsorption de l'azote à T= -120 °C sur CO34				Température de la cellule de mesure -120.00 °C	
Date 17 octobre, 2003	Pression maximale pour Δp_1 (psi) 1000	Pression maximale pour Δp_2 (psi) 50	Δp_1 (psi) 50	Δp_2 (psi) 0	
Fichier de paramètres de l'expérience C:\My documents\H2adsorp\oct 17 -120degC.exp	Masse adsorbant (g) 37.61	Volume adsorbant (ml) 125.00	Densité adsorbant (g/ml) 0.30		
Fichier de rapport de volume C:\My documents\H2adsorp\Data\oct 17 -120degC.vol	Constante des gaz parfaits (kPa*ml/K/mol) 8313.9910	Masse molaire de l'hydrogène (g/mol) 28.010	Volumes de la cellule de référence (ml) 179.2 Valve V8 ouverte 161.6 Valve V8 fermée		
Fichier de données C:\My documents\H2adsorp\Data\oct 17 -120degC.dat	Volume cellule de mesure vide (ml) 144.0	Volume mort cellule de mesure (ml) 120.01	Densité théorique du graphite (g/ml) 2.28	Densité calculée du graphite (g/ml) 2.36	

Résultats

	Pression (MPa)	Adsorption (mg/g)	Phase gazeuse (g/l)	Phase adsorbée (g/l)	Total (g/l)	Volume stocké par rapport au volume à TPN	Densité du gaz libre (g/l)	Facteur de gain en volume
0.02		91.46	0.39	27.52	27.90	22.36	0.45	62.58
0.05		165.41	1.04	49.77	50.81	40.71	1.20	42.29
0.14		232.58	2.71	69.97	72.68	58.23	3.12	23.31
0.29		291.23	5.59	87.62	93.21	74.68	6.44	14.47
0.53		336.88	10.41	101.35	111.76	89.55	11.99	9.32
0.84		371.03	16.92	111.63	128.55	103.00	19.49	6.59
1.21		396.75	24.80	119.37	144.17	115.52	28.57	5.05
1.61		414.98	33.77	124.85	158.61	127.09	38.90	4.08
2.01		427.71	43.52	128.68	172.19	137.97	50.13	3.43
2.43		427.84	54.07	128.72	182.78	146.46	62.28	2.93
2.84		424.55	65.11	127.73	192.83	154.51	75.00	2.57
3.21		423.42	75.60	127.39	202.99	162.65	87.09	2.33
3.61		419.29	87.75	126.15	213.89	171.39	101.09	2.12
3.97		414.92	99.68	124.83	224.51	179.89	114.83	1.96
4.31		409.40	111.46	123.17	234.63	188.00	128.40	1.83
4.64		399.43	123.65	120.17	243.82	195.37	142.45	1.71
4.94		387.99	135.59	116.73	252.32	202.18	156.20	1.62
5.27		377.00	148.63	113.42	262.06	209.98	171.23	1.53
5.60		361.74	163.22	108.83	272.05	217.98	188.03	1.45
5.93		348.26	178.20	104.78	282.98	226.74	205.29	1.38

l of carbon

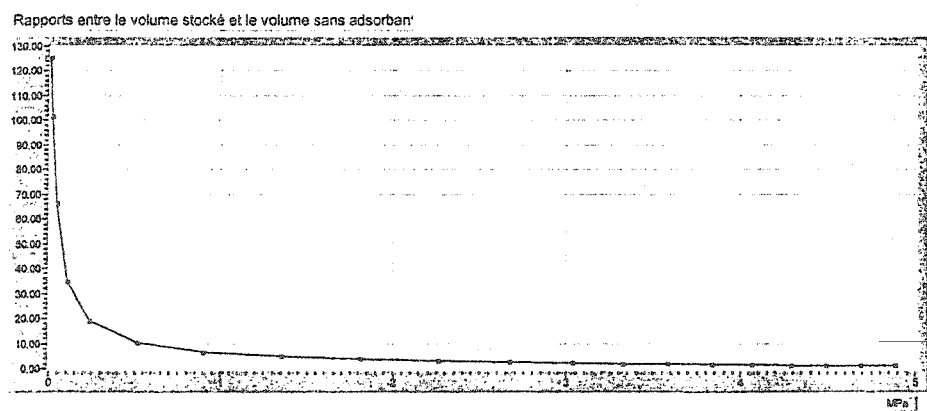
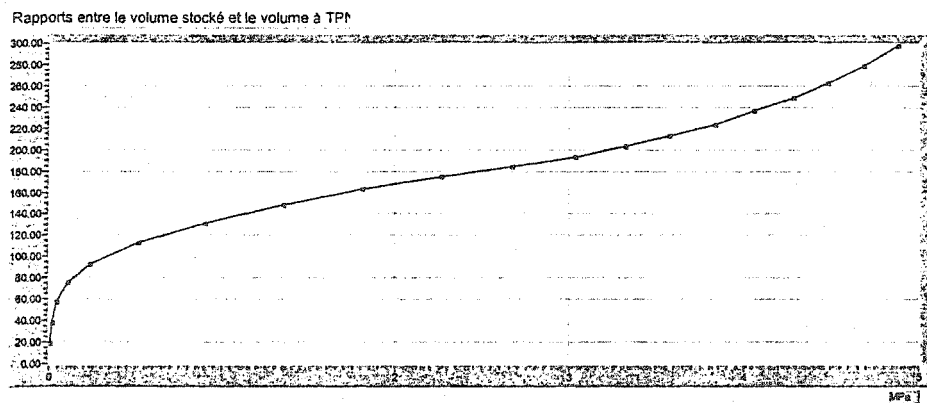
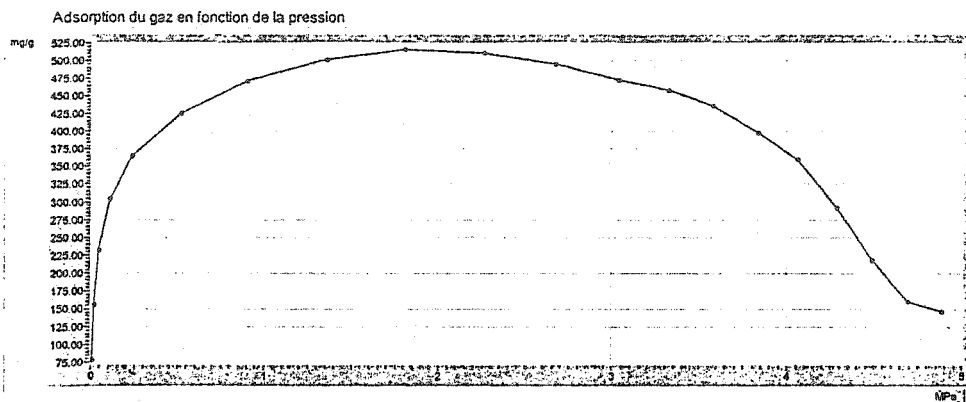
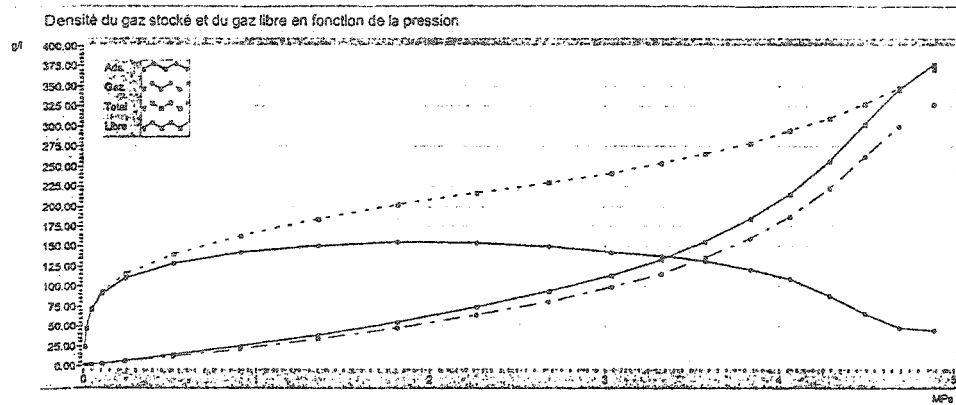


Paramètres

Titre Isotherme d'adsorption de l'azote à T= -140 °C sur CO34				Température de la cellule de mesure -140.00 °C	
Date 16 octobre, 2003	Pression maximale pour Δp1 (psi) 1000	Pression maximale pour Δp2 (psi) 50	Δp1 (psi) 50	Δp2 (psi) 0	
Fichier de paramètres de l'expérience C:\My documents\H2adsorp\oct 16 -140degC exp		Masse adsorbant (g) 37.61	Volume adsorbant (ml) 125.00	Densité adsorbant (g/ml) 0.30	
Fichier de rapport de volume C:\My documents\H2adsorp\Data\oct 16 -140degC vol		Constante des gaz parfaits (kPa·mL/K·mol) 8313.9910	Masse molaire de l'hydrogène (g/mol) 28.010	Volumes de la cellule de référence (ml) Valve V8 ouverte: 179.2 Valve V8 fermée: 161.6	
Fichier de données C:\My documents\H2adsorp\Data\oct 16 -140degC dat		Volume cellule de mesure vide (ml) 144.0	Volume mort cellule de mesure (ml) 128.01	Densité théorique du graphite (g/ml) 2.28	Densité calculée du graphite (g/ml) 2.36

Résultats

Résultats								
	Pression (MPa)	Adsorption (mg/g)	Phase gazeuse (g/l)	Phase adsorbée (g/l)	Total (g/l)	Volume stocké par rapport au volume à TPN	Densité du gaz libre (g/l)	Facteur de gain en volume
0.01	77.23	0.16	23.24	23.40	18.75	0.19	125.16	
0.02	155.37	0.40	46.75	47.15	37.78	0.47	101.30	
0.04	231.43	0.93	69.63	70.56	56.53	1.07	65.99	
0.11	303.73	2.36	91.38	93.74	75.11	2.72	34.44	
0.24	364.40	5.32	109.63	114.95	92.11	6.13	18.76	
0.51	425.64	11.85	128.06	139.90	112.10	13.65	10.25	
0.90	471.39	21.54	141.82	163.36	130.89	24.81	6.58	
1.35	501.59	33.91	150.91	184.82	148.09	39.06	4.73	
1.81	516.07	47.87	155.26	203.14	162.77	55.15	3.68	
2.26	510.09	63.87	153.46	217.33	174.14	73.58	2.95	
2.67	494.83	80.76	148.87	229.64	184.00	93.04	2.47	
3.03	472.97	98.69	142.29	240.99	193.09	113.69	2.12	
3.32	458.40	115.90	137.91	253.81	203.37	133.52	1.90	
3.58	435.24	134.85	130.94	265.79	212.97	155.35	1.71	
3.83	397.45	159.47	119.58	279.05	223.59	183.71	1.52	
4.06	359.07	186.46	108.03	294.49	235.96	214.80	1.37	
4.29	292.04	222.69	87.86	310.55	248.83	256.54	1.21	
4.49	217.51	262.32	65.44	327.76	262.62	302.20	1.08	
4.69	160.09	299.44	48.17	347.60	278.52	344.96	1.01	
4.88	145.76	327.48	43.85	371.33	297.53	377.26	0.98	



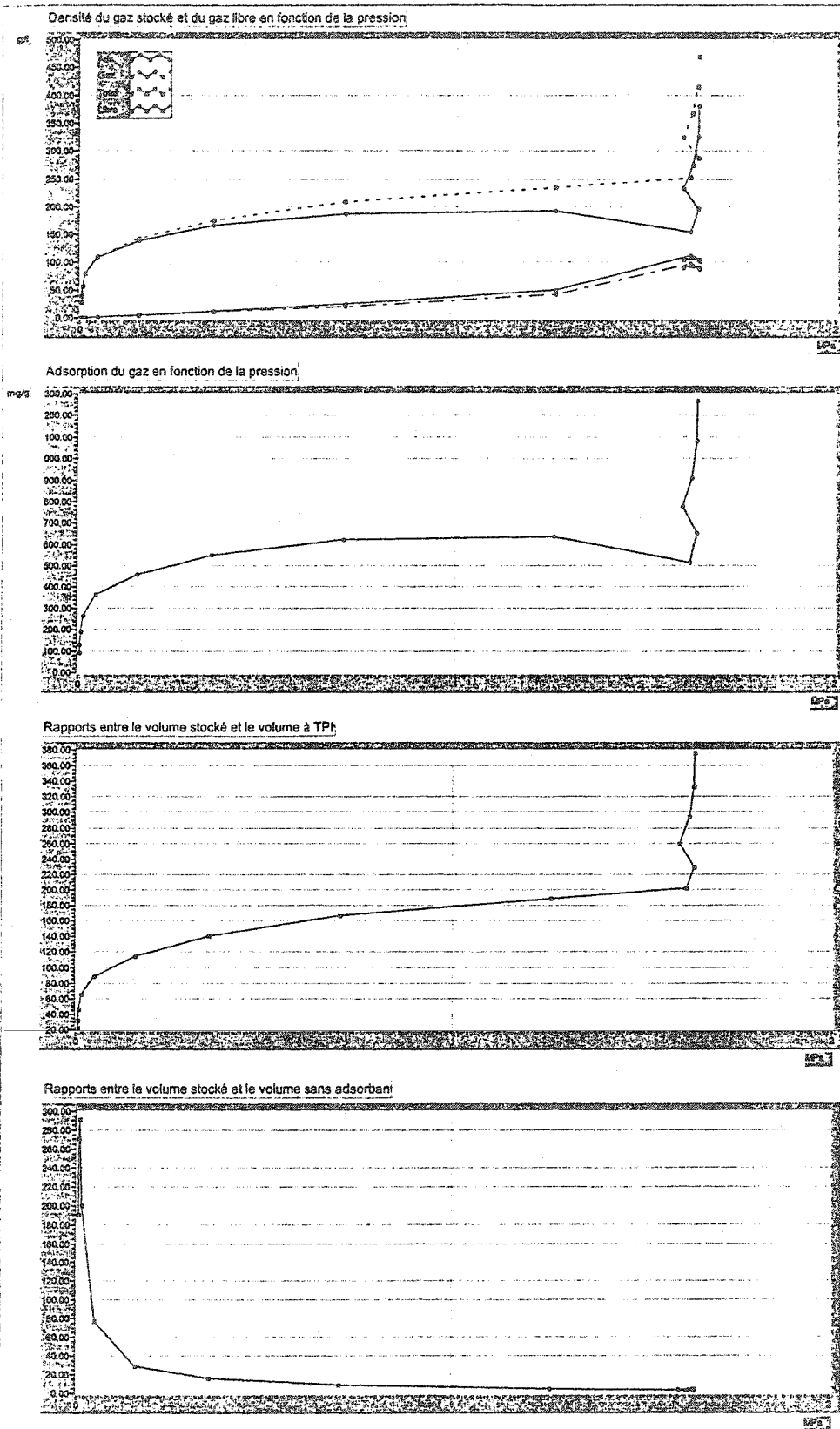
Résultats numériques.vi
Last modified on 03-10-08 at 08:49

Paramètres

Titre Isotherme d'azote à T= -160 °C sur C034		Température de la cellule de mesure -160.00 °C	
Date 3 octobre, 2003	Pression maximale pour Ap1 (psi) 1000	Pression maximale pour Ap2 (psi) 0	Ap1 (psi) 50
Fichier de paramètres de l'expérience C:\My documents\H2adsorp\oct 3 -160 degC.exp		Masse adsorbant (g) 37.61	Densité adsorbant (g/ml) 0.30
Fichier de rapport de volume C:\My documents\H2adsorp\Data\oct 3 -160 degC.vol		Volume adsorbant (ml) 125.00	Volumes de la cellule de référence (ml) 179.2 Valve V6 ouverte 161.6 Valve V6 fermée
Fichier de données C:\My documents\H2adsorp\Data\oct 3 -160 degC.dat		Constante des gaz parfaits (kPa*ml/K/mol) 8313.9910	Masse molaire de l'hydrogène (g/mol) 28.010
		Volume cellule de mesure vide (ml) 144.0	Volume mort cellule de mesure (ml) 128.01
		Densité théorique du graphite (g/ml) 2.28	Densité calculée du graphite (g/ml) 2.36

Résultats

	Pression (MPa)	Adsorption (mg/g)	Phase gazeuse (g/l)	Phase adsorbée (g/l)	Total (g/l)	Volume stocké par rapport au volume à TPN	Densité du gaz libéré (g/l)	Facteur de gain en volume
0.00	0.00	89.99	0.12	27.08	27.20	21.79	0.14	189.71
0.00	0.00	130.13	0.13	39.15	39.28	31.47	0.14	271.30
0.01	0.01	189.97	0.17	57.15	57.32	45.93	0.20	291.49
0.01	0.01	266.75	0.35	80.25	80.60	64.58	0.40	200.10
0.05	0.05	362.51	1.25	109.06	110.31	88.39	1.44	76.58
0.16	0.16	459.05	4.23	138.11	142.34	114.05	4.88	29.19
0.36	0.36	550.96	9.88	165.76	175.64	140.74	11.39	15.43
0.70	0.70	622.48	20.94	187.28	208.22	166.84	24.13	8.63
1.26	1.26	638.01	42.92	191.95	234.87	188.20	49.45	4.75
1.62	1.62	515.05	97.54	154.96	252.49	202.31	112.36	2.25
1.64	1.64	650.70	90.75	195.77	286.52	229.58	104.54	2.74
1.60	1.60	776.11	90.92	233.50	324.42	259.94	104.74	3.10
1.62	1.62	909.45	93.22	273.61	366.84	293.93	107.39	3.42
1.64	1.64	1080.59	89.91	325.10	415.01	332.53	103.58	4.01
1.64	1.64	1266.85	87.62	381.14	468.76	375.60	100.94	4.64

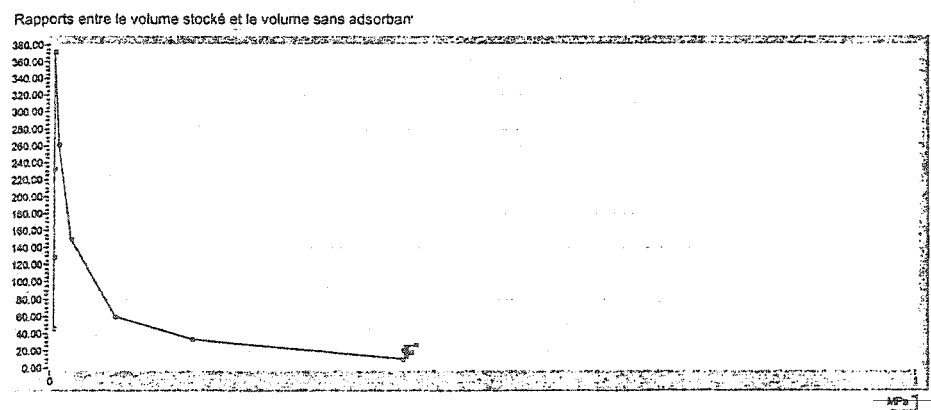
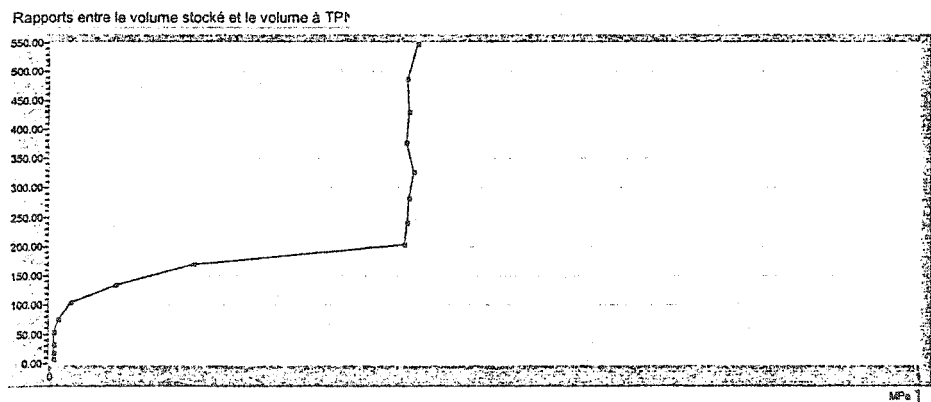
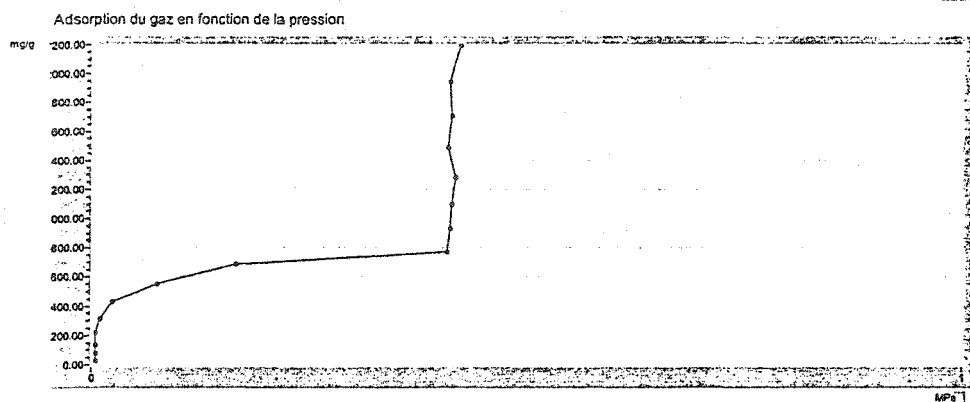
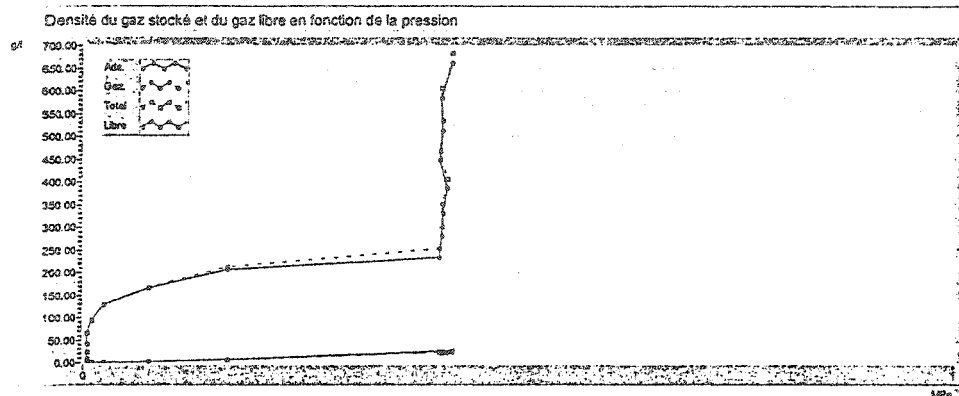


Paramètres

Titre Isotherme d'azote à T= -180 °C sur C034		Température de la cellule de mesure -180.00 °C	
Date 14 octobre, 2003	Pression maximale pour Δp_1 (psi) 1000	Pression maximale pour Δp_2 (psi) 0	Δp_1 (psi) 50 Δp_2 (psi) 0
Fichier de paramètres de l'expérience C:\My documents\H2adsorp\oct 14 -180 degC exp	Masse adsorbant (g) 37.61	Volume adsorbant (ml) 125.00	Densité adsorbant (g/ml) 0.30
Fichier de rapport de volume C:\My documents\H2adsorp\Data\oct 14 -180 degC vol	Constante des gaz parfaits (kPa*ml/K/mol) 8313.9910	Masse molaire de l'hydrogène (g/mol) 28.010	Volumes de la cellule de référence (ml) 179.2 Valve V6 ouverte 161.6 Valve V6 fermée
Fichier de donnée: C:\My documents\H2adsorp\Data\oct 14 -180 degC dat	Volume cellule de mesure vide (ml) 144.0	Volume mort cellule de mesure (ml) 128.01	Densité théorique du graphite (g/ml) 2.28 Densité calculée du graphite (g/ml) 2.36

Résultats

	Pression (MPa)	Adsorption (mg/g)	Phase gazeuse (g/l)	Phase adsorbée (g/l)	Total (g/l)	Volume stocké par rapport au volume à TPN	Densité du gaz libre (g/l)	Facteur de gain en volume
0.00	0.00	25.83	0.15	7.77	7.92	6.35	0.17	45.57
0.00	0.00	74.22	0.15	22.33	22.48	18.01	0.17	128.56
0.00	0.00	134.79	0.15	40.55	40.70	32.62	0.18	231.91
0.00	0.00	216.19	0.15	65.04	65.19	52.24	0.18	371.50
0.01	0.01	313.10	0.32	94.20	94.51	75.73	0.36	260.39
0.02	0.02	427.59	0.75	128.64	129.40	103.68	0.87	149.53
0.08	0.08	550.94	2.47	165.75	168.22	134.79	2.84	59.15
0.17	0.17	684.02	5.55	205.79	211.34	169.34	6.39	33.08
0.41	0.41	770.41	21.61	231.78	253.39	203.03	24.89	10.18
0.41	0.41	930.35	19.90	279.90	299.80	240.22	22.92	13.08
0.41	0.41	1098.18	20.29	330.40	350.69	280.99	23.38	15.00
0.42	0.42	1284.08	20.59	386.32	406.91	326.04	23.72	17.16
0.41	0.41	1487.46	20.77	447.51	468.28	375.22	23.93	19.57
0.41	0.41	1705.94	21.35	513.24	534.60	428.35	24.60	21.73
0.41	0.41	1942.12	21.68	584.30	605.98	485.55	24.98	24.26
0.43	0.43	2195.13	22.24	660.42	682.66	546.99	25.63	26.64



Annexe E

Modèle Langmuir

Le modèle Langmuir est normalement utilisé pour l'interprétation des isothermes de type 1, dont l'adsorption atteint un plateau à une pression de saturation donnée. L'équation pour le modèle est la suivante :

$$\frac{n^T}{n^{\max}} = \frac{CP}{1 + CP}, \quad (\text{E-1})$$

où

$$C = \frac{1}{P^{\text{ref}}} e^{A/R} e^{-B/RT}, \quad (\text{E-2})$$

où n^T est la quantité adsorbée totale, n^{\max} est la quantité adsorbée à la pression de saturation, A , B et C sont des paramètres d'équilibre de Langmuir, P est la pression, P^{ref} est la pression atmosphérique, R est la constante de gaz et T est la température de l'isotherme.

Les données expérimentales ont été modélisées en utilisant l'outil de régression dans le logiciel SigmaPlot. L'adsorption en excès est représentée par le paramètre f dans l'équation suivant :

$$f = \frac{BP}{1 + CP} - \rho^g V^p, \quad (\text{E-3})$$

où B et C sont les paramètres calculés, ρ^g est la densité de la phase gazeuse à la température de l'isotherme et les pressions mesurées donnée par le logiciel NIST12 et V^p est le volume poreux. Dans ce cas, $B = C n^{\max}$.

Les régressions ont produit les courbes suivantes et les paramètres présentés dans le tableau E-I.

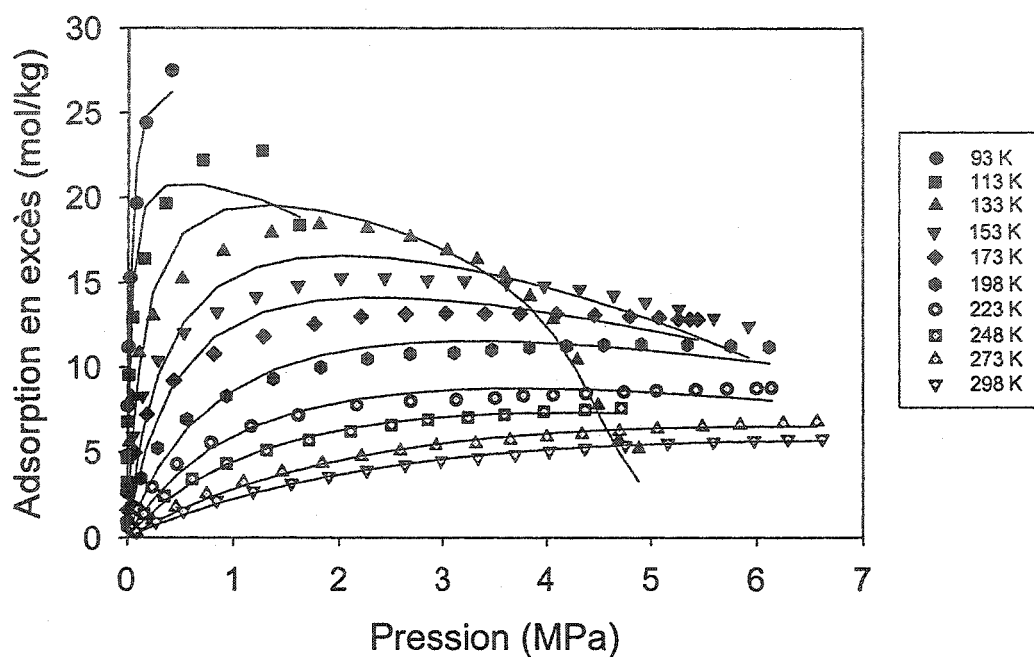


Figure E-1 - Isothermes du modèle de Langmuir

Tableau E-I - Paramètres du modèle de Langmuir

Température (K)	n^{\max} (mol/kg)	C (Pa ⁻¹)
93	28.7	4.27E-05
113	22.9	3.9E-05
133	24.0	6.69E-06
153	22.9	2.63E-06
173	20.3	2.01E-06
198	19.3	9.91E-07
223	16.5	6.94E-07
248	15.4	5.08E-07
273	17.6	2.48E-07
298	16.8	2.05E-07

Le modèle représente relativement bien le comportement de l'adsorption expérimentale à haute température, mais ne s'applique pas aussi efficacement lorsque la température descend. L'adsorption calculée avec le modèle Langmuir reste dans l'erreur expérimentale pour les isothermes jusqu'à 198 K. Pour les températures cryogéniques, le modèle ne semble plus valable.

Annexe F

Tiré à part de l'article 1

Adsorption of Nitrogen on Granular Activated Carbon: Experiment and Modeling

Annalise M. Czerny, Pierre Bénard, and Richard Chahine*

Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351, Boulevard des Forges, C. P. 500 Trois-Rivières, Québec G9A 5H7 Canada

Received August 12, 2004. In Final Form: December 15, 2004

A carbon adsorbent was produced and used to volumetrically measure nitrogen adsorption isotherms from 93 to 298 K and up to 7 MPa. The isosteric heat of adsorption was determined to range between -9.5 and -16 kJ/mol. The excess adsorption isotherms were modeled using an approach based on a modified Dubinin–Astakhov adsorption model, adapted for excess adsorption, which provided an accurate fit for all supercritical isotherms. An expression for the differential energy of adsorption as a function of pressure was developed using the Dubinin–Astakhov isotherm. The energy of adsorption for the isotherms measured was found to range from -8 to -15 kJ/mol as a function of pressure.

Introduction

To design effective adsorption systems, an understanding of both the adsorption properties and the thermodynamic behavior of the system is critical. The phenomenon of supercritical adsorption has been thoroughly investigated for the past number of decades. Heat effects, though often an integral part of the design of adsorption systems, have been studied to a much lesser degree. A precise and unambiguous formulation of the thermodynamics of excess adsorption remains to this day the subject of debate.¹

To investigate both the behavior and the thermodynamics of adsorption, a nitrogen (adsorbate)/activated carbon (adsorbent) pair was chosen. The published literature did not provide the entire key data needed to successfully execute a thermodynamic modeling task using the chosen materials. Excess adsorption isotherms of this system were therefore measured from 93 to 298 K and from 0 to 7 MPa in order to deduce its thermodynamic properties.

The following sections outline the experimental methodology and the results of the experiments. This is followed by the calculation of isosteric heat of adsorption, the modeling of the adsorption isotherms, and the derivation of an expression for the energy of adsorption. Finally, the results calculated using the latter are presented and discussed.

Experimental Methodology

A volumetric adsorption isotherm test bench, shown in Figure 1, was adapted and calibrated for use with 99.998% pure nitrogen from Praxair.

The adsorbent used was C034 granular activated carbon prepared onsite by physical activation of coconut shell carbon precursors. With a bulk density of 0.34 g/mL, the 38 g sample of carbon has a specific surface area of 2000 m²/g, as obtained using the BET (Brunauer, Emmett, and Teller) method. The sample has a mesoporous volume of 0.45 mL/g, calculated using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) model, and a microporous volume of 0.77 mL/g, calculated using the Horvath–Kawazoe (HK) model. A limitation of the HK method, which defines pore width as being the distance between the molecular center of two opposite pore walls, is that this method tends to underestimate the pore width because the pores are assumed to be either empty or filled. The micropore widths of the solid adsorbent tested

primarily range between 5 and 10 Å; however, pores were defined as microporous for widths of up to 20 Å. Figure 2 shows the differential micropore volume distribution for the solid adsorbent tested.

The 150 mL reference cell was kept at room temperature, and the temperature of the 150 mL adsorbent-filled measuring cell, shown at the right in Figure 1, was kept within ± 3 K for each specified isotherm temperature using simultaneous heating (an electric heating tape) and cooling (circulation of liquid nitrogen) systems controlled by a purpose-built LabVIEW² computer program. Isotherm temperatures ranged from 93 to 173 K with increments of 25 K, followed by increments of 20 K from 173 to 298 K. All temperatures were measured using copper versus constantan (copper–nickel) thermocouples, which have precisions ranging from ± 1.0 to ± 2.7 K at the lowest measured temperatures.

Excess adsorption isotherms were measured using the standard volumetric method. The excess amount adsorbed was calculated at each selected temperature for pressures up to 7 MPa. The relationship between surface excess amount and the absolute amount adsorbed is the following:

$$n_{\text{ex}} = n_{\text{abs}} - V_p \rho \quad (1)$$

where n_{ex} is the excess amount (mol/kg), n_{abs} is the absolute amount adsorbed (mol/kg), V_p is the total pore volume of the solid adsorbent (m³/kg), and ρ is the gas-phase density (mol/m³). Real gas densities were calculated from P (Pa) and T (K) measurements using the NIST12 software package.³ Isotherms of the adsorbed phase as a function of system pressure were plotted for the range of temperatures selected.

Results

Results of the experimental tests (Figure 3) are in the expected range for microporous carbon adsorbents.^{4–7} The sudden rise in the adsorption density at 93 and 113 K likely corresponds to adsorption on open surfaces or very large pores. This occurs once the filling of micropores and small mesopores at pressures below vapor pressure is

(2) LabVIEW, Version 4.0; National Instruments Corp.: Austin, TX, 1995.

(3) Lemmon, E. W.; Peskin, A. P.; McLinden, M. O.; Friend, D. G. *NIST12 Thermodynamic and Transport Properties of Pure Fluids – NIST Standard Reference Database 12, Version 5.0*; US Secretary of Commerce: Washington, DC, 2000.

(4) Dreisbach, F.; Staudt, R.; Keller, J. U. *Adsorption* 1999, 5, 215.

(5) Herbst, A.; Harting, P. *Adsorption* 2002, 8, 111.

(6) Yang, L. C.; Vo, T. D.; Burris, H. H. *Cryogenics* 1982, 12, 625.

(7) Zhou, L.; Zhou, Y.; Bai, S.; Lü, C.; Yang, B. J. *Colloid Interface Sci.* 2001, 239, 33.

* Author to whom correspondence should be addressed.

(1) Myers, A. L.; Monson, P. A. *Langmuir* 2002, 18, 10261.

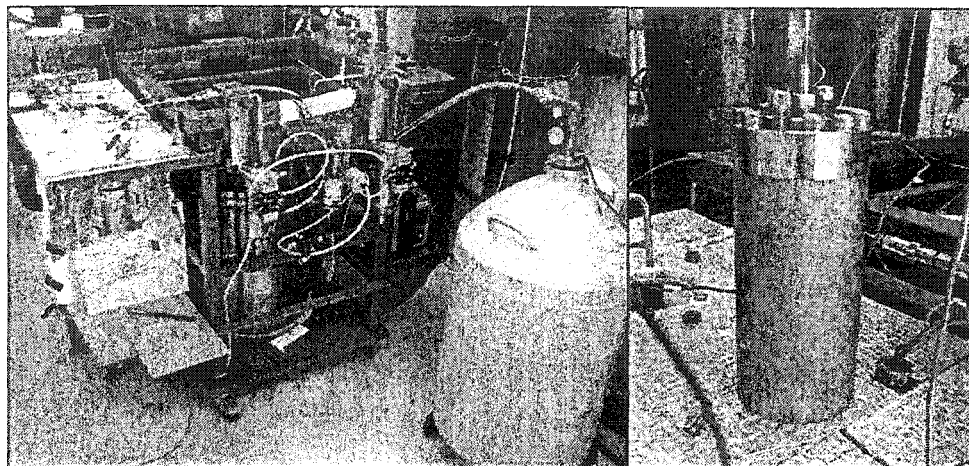


Figure 1. Nitrogen adsorption isotherm test bench and 150 mL measuring cell

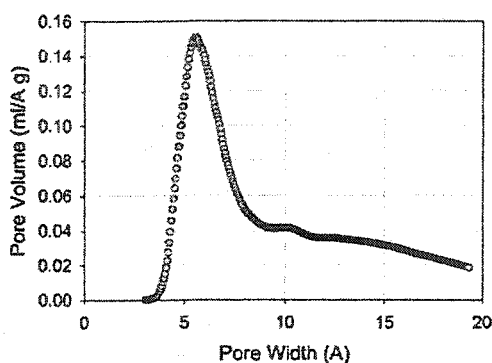


Figure 2. Differential pore volume distribution in the microporous structure of C034 granular activated carbon.

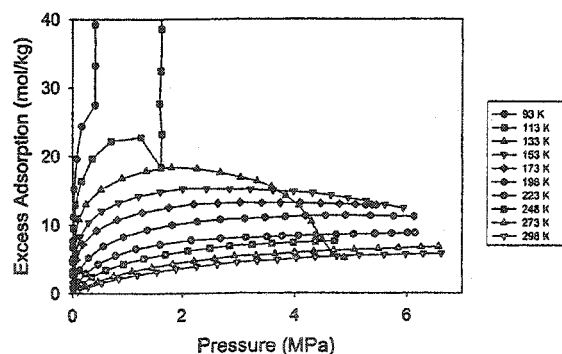


Figure 3. Experimental excess adsorption isotherms for nitrogen on C034 granular activated carbon.

completed. In the 113 K isotherm, this sharp increase in excess adsorption density is preceded by a maximum in the excess adsorption measurement. Maximums are also observed in the excess isotherms from 133 to 198 K. Maximums correspond to the complete filling of all micropores and small mesopores, after which as bulk density further increases and a decrease in the excess amount is observed. Above 198 K, the experimental pressures were not high enough to exhibit a maximum. As expected, the adsorption densities increased at constant pressure with lower temperatures, and the pressure at which the maximum occurred lowered as the isotherm temperature was decreased.⁸ The region of Figure 3 corresponding to pressures less than 1 MPa is shown in Figure 4.

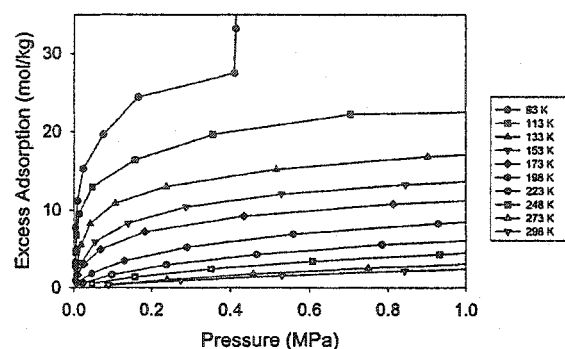


Figure 4. Experimental excess adsorption isotherms for nitrogen on C034 granular activated carbon below 1 MPa.

The Isosteric Heat of Adsorption

The study of adsorption thermodynamics mainly focuses on the calculation of isosteric heat of adsorption. This is defined as the energy needed to add one molecule of adsorbate to the adsorption system at a given adsorption density. For adsorption, this term is negative because the process is exothermic, i.e., heat is released when molecules are adsorbed. The excess isosteric heat, q_{ad} (J/mol) is calculated using the measured excess experimental isotherms and the Clausius–Clapeyron equation:

$$q_{ad} = \left[\frac{d \ln f}{d \left(\frac{1}{RT} \right)} \right]_{n_{ex}} \quad (2)$$

where f is the fugacity (Pa) at a given excess density, n_{ex} , R is the gas constant (8.314 J/mol K), and T is the temperature. This expression corresponds to the excess differential enthalpy as defined by Myers and Monson.¹ This equation is relatively accurate for subcritical and low-pressure fluids but may become increasingly erroneous at high pressures because its use implies that the adsorbate behaves as an ideal gas and that enthalpies are constant over the temperature range of interest. The isosteric heat depends weakly on temperature, being calculated using the slope of $1/T$. This can be seen in Figure 5, showing a number of experimental isosteres.

The excess isosteric heat can be obtained directly from the slope of the excess adsorption isosteres. The excess isosteric heat of adsorption as a function of excess adsorbed density is shown in Figure 6, calculated both by using eq 2 and by approximating the fugacity by pressure. The

would represent the sum of the contributions from individual pore groups, each having its own characteristic n_{\max} and ϵ .¹⁰ In order for the following analyses to remain as simple as possible, the solid was considered as a whole, and therefore ϵ was left to vary with temperature. We hypothesize that the rise in ϵ with temperature is due to the heterogeneous nature of the solid adsorbant. At high temperatures, where saturation of the solid is not reached at the maximum measured pressure, adsorption takes place preferentially on high energy sites, which is reflected in the high value of ϵ calculated during regression fitting. At increasingly lower temperatures, a larger proportion of the adsorption sites, of both high and low energy, become occupied, and therefore the ϵ calculated during regression fitting is an increasingly lower average of the characteristic energies. This variation in ϵ significantly influences the following calculation of differential energy of adsorption.

An expression for the differential energy of adsorption $\Delta\bar{u}$ as a function of the absolute adsorption density n_{abs} can be obtained using the definition of Myers and Monson. Starting with the definition of D-A absolute adsorption density:

$$\frac{n_{\text{abs}}}{n_{\max}} = \exp\left[-\left(\frac{RT}{\epsilon}\right)^m \ln^m\left(\frac{P^0}{P}\right)\right] \quad (9)$$

Equation 9 can be rearranged in the following way

$$\ln P = \ln P^0 - \frac{1}{RT\epsilon} \cdot m \sqrt{-\ln(n_{\text{abs}}/n_{\max})} \quad (10)$$

Using the definition of differential energy of adsorption (J/mol) of Myers and Monson,¹

$$\Delta\bar{u} = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_{n_{\text{abs}}} + RT \quad (11)$$

and approximating the fugacity by pressure, an expression for the differential energy of adsorption as a function of adsorption density is obtained by explicitly deriving eq 10 with respect to temperature:

$$\Delta\bar{u} = RT - \epsilon \sqrt{-\ln(n_{\text{abs}}/n_{\max})} \quad (12)$$

Using the values of ϵ obtained for each isotherm or from the linear fit to the parameter and expressing the absolute density as a function of pressure, one obtains Figure 9. The

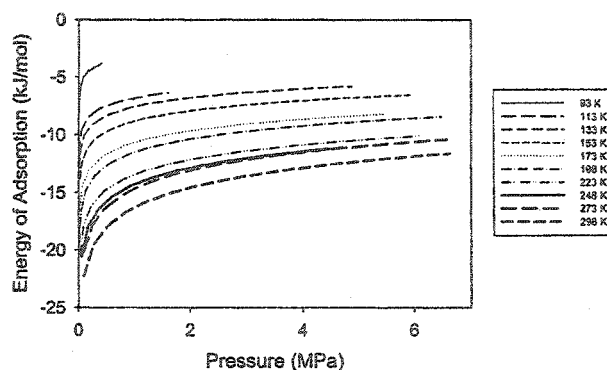


Figure 9. Differential energy of adsorption derived from the Dubinin-Astakhov isotherm model for nitrogen adsorption on C034 granular activated carbon.

energy of adsorption corresponds to the range of isosteric heats calculated above and found in the literature. Curves of the 93 and 113 K isotherms show the energy of adsorption up to the saturation pressure.

A limitation of the thermodynamic model developed above is found as the system pressure tends toward zero. At the limit when pressure approaches zero, the energy of adsorption exhibits a weak singularity due to the nonapplicability of using the Dubinin approach in the limit of Henry's Law.

Conclusion

Adsorption isotherms for nitrogen on activated carbon were measured volumetrically. The isosteric heat of adsorption was calculated and found to decrease with increasing coverage, ranging between -9 and -16 kJ/mol. The excess isotherms were modeled with the D-A model, which produced an accurate fit for all isotherms above nitrogen's critical temperature of 126 K. An expression for the differential enthalpy of adsorption was developed using the model, and energy as a function of pressure was calculated to range between -8 and -15 kJ/mol, which is supported by the range of isosteric heats calculated and found in the literature. The information gathered in this study will be used for the heat management design in an adsorption/desorption system.

Acknowledgment. This work was supported by a grant from Natural Resources Canada.

LA0479760

Annexe G

Équation d'état des coefficients du viriel

Pour représenter la densité de la phase gazeuse en fonction de la pression, l'équation du viriel^{G-i} a été choisie comme équation d'état. Celle-ci est généralement exprimée en fonction du volume :

$$\frac{PV}{nRT} = Z = 1 + B \frac{n}{V} + C \frac{n^2}{V^2} + \dots \infty. \quad (G-1)$$

Il est possible d'exprimer l'expansion en fonction de la pression :

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \infty, \quad (G-2)$$

$$n = \frac{PV}{RT(1 + B'P + C'P^2)}. \quad (G-3)$$

Les nouveaux coefficients peuvent être calculés à l'aide des coefficients originaux B, C etc. :

$$B' = \frac{B}{RT}, \quad (G-4)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}. \quad (G-5)$$

Les approximations de la densité de la phase gazeuse calculées avec l'équation du viriel en utilisant deux coefficients convertis (B' et C') sont présentées dans la figure suivante. Les lignes représentent la densité calculée avec le logiciel NIST12^{G-ii} tandis que les points représentent les approximations.

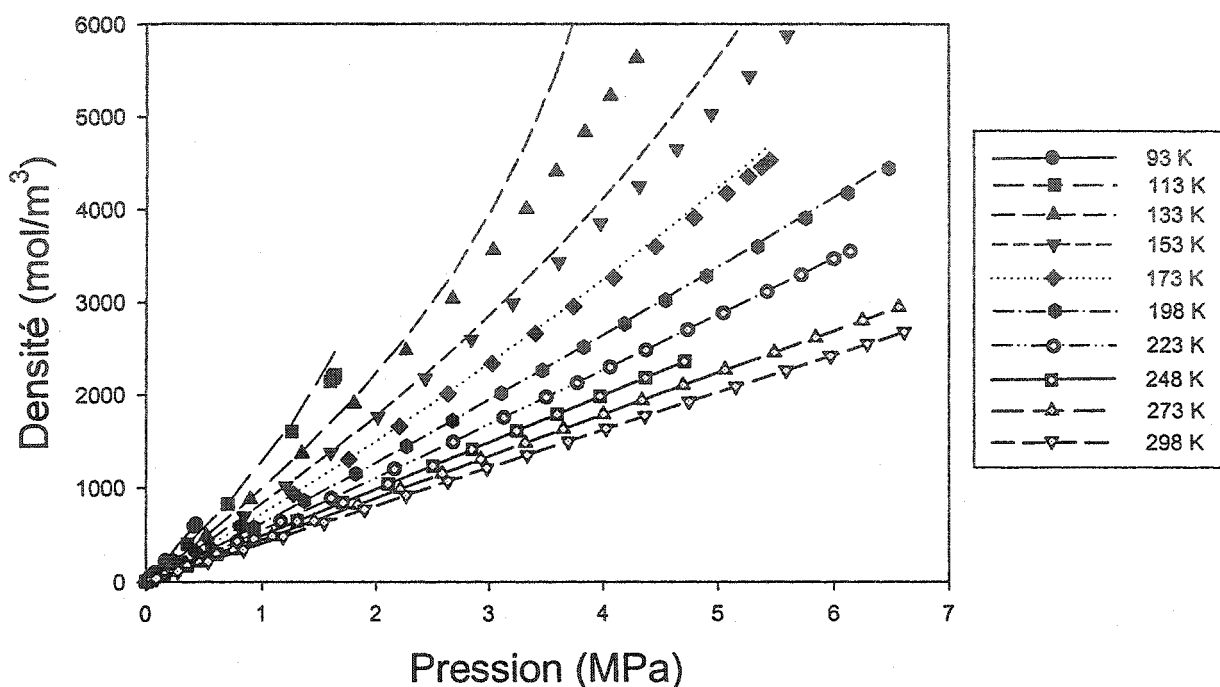


Figure G-1 - Densité d'azote calculée avec NIST12^{G-ii} (lignes) et avec l'équation du viriel (points)

Pour les isothermes de températures de 298 K à 173 K, les deuxièmes et troisièmes coefficients étaient suffisants pour l'estimation de la densité de la phase gazeuse.

Pour les isothermes mesurées à des températures en dessous de 173 K, le quatrième coefficient du viriel convertit (D') (Pa^3) était inclus dans le calcul de la densité. D' a été calculé avec la densité donnée par NIST12 et l'équation du viriel développé :

$$\rho = \frac{P}{RT(1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3)} \quad (\text{G-6})$$

Le résultat de ceci est que la densité réelle, calculée avec NIST12, est bien représentée par l'équation du viriel, une équation relativement simple. Donc, pendant la modélisation de l'article 1, cette équation a été utilisée avec le modèle de Dubinin-Astakhov pour calculer l'adsorption en excès.

Annexe H

Calculs d'erreur

Cas généraux

Pour le mesurant Z , l'erreur absolue est définie comme étant ΔZ tandis que l'erreur relative, exprimée en pourcentage, est définie comme étant $\Delta Z/Z$.

$$Z = \frac{AB}{C} \Rightarrow \frac{\Delta Z}{Z} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B}{B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2}, \quad (\text{H-1})$$

$$Z = A + B - C \Rightarrow \Delta Z = \sqrt{(\Delta A)^2 + (\Delta B)^2 + (\Delta C)^2}. \quad (\text{H-2})$$

Volume de la cellule de référence

$$V^{ref} = \frac{P_2 Z_1 T_1 V^{connu}}{P_1 Z_2 T_2 - P_2 Z_1 T_1}, \quad (\text{H-3})$$

$$\frac{\Delta V^{ref}}{V^{ref}} = \left[\frac{\left(\left(\frac{\Delta P_2}{P_2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta T_1}{T_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V^{connu}}{V^{connu}} \right)^2 + (P_1 Z_2 T_2)^2 \left[\left(\frac{\Delta P_1}{P_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta T_2}{T_2} \right)^2 \right] + (P_1 Z_2 T_2)^2 \left[\left(\frac{\Delta P_2}{P_2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta T_1}{T_1} \right)^2 \right]}{(P_1 Z_2 T_2 - P_2 Z_1 T_1)^2} \right]^{1/2}. \quad (\text{H-4})$$

Volume de la cellule de mesure

$$V^{cell} = V^{ref} \left[\frac{P_1 Z_2 T_2}{P_2 Z_1 T_1} - 1 \right], \quad (\text{H-5})$$

$$\frac{\Delta V^{cell}}{V^{cell}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta P_1}{P_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta P_2}{P_2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta T_1}{T_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta T_2}{T_2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V^{ref}}{V^{ref}} \right)^2}. \quad (\text{H-6})$$

Quantité adsorbée

Pour le premier point sur l'isotherme :

$$n_1 = \frac{P_1 V}{Z_1 R T_1}, \quad (\text{H-7})$$

$$\frac{\Delta n_1}{n_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta P_1}{P_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_1}{T_1}\right)^2}. \quad (\text{H-8})$$

Pour chaque point qui suit sur l'isotherme (point 2), utiliser le point précédant (point 1) :

$$n_2 = n_1 + \frac{P_2 V}{Z_2 R T_2}, \quad (\text{H-9})$$

$$\Delta n_2 = \sqrt{(\Delta n_1)^2 + \left[\left(\frac{\Delta P_2}{P_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_2}{T_2}\right)^2 \right] (n_2 - n_1)^2}. \quad (\text{H-10})$$

Valeur des erreurs

Tableau H-I - Valeurs des erreurs des dispositifs utilisés dans la mesure des isothermes

Dispositif	Précision	Unité	
Capteur de pression	± 0.05	% de l'intervalle de mesure de pression	
Balance gravimétrique	± 0.01	Mg	
Thermocouples (cuivre vs cuivre-nickel)	± 1.0	°C	Valeur la plus élevée
	± 0.75	% au-dessus de 0 °C	
	± 1.5	% en dessous de 0 °C	

La page suivante présente les résultats des calculs d'erreur pour la mesure des isothermes.

Calculs V6 fermée

V référence (ml)	213,35	0,10%															
P1 (psi)	Erreur P1	P2 (psi)	Erreur P2	T1 (°C)	Erreur T1	Z1	T2a (°C)	Erreur T2a	T2b (°C)	Erreur T2b	T2 (°C)	Erreur T2	Z2	V cell (ml)	Erreur absolu (ml)		
765,68	1	326,22	1	295,69	1	1	295,08	1	295,47	1	295,28	2	1	158,8	4,5		
765,18	1	335,01	1	295,73	1	1	295,03	1	295,55	1	295,29	2	1	158,8	4,6		
366,26	1	157,28	1											160,6	0,1		
Moyenne														159,4	4,5		

Calculs V6 ouverte

P1 (psi)	Erreur P1	P2 (psi)	Erreur P2	T1 (°C)	Erreur T1	Z1	T2a (°C)	Erreur T2a	T2b (°C)	Erreur T2b	T2 (°C)	Erreur T2	Z2	V cell (ml)	Erreur absolu (ml)		
375,48	0,25	170,76	0,25	295,52	1	1	295,04	1	295,40	1	295,22	2	1	178,3	3,2		
359,75	0,25	163,63	0,25	295,56	1	1	295,10	1	295,46	1	295,28	2	1	178,3	3,1		
387,92	0,25	177,15	0,25											179,3	0,02		
397,60	0,25	180,59	0,25											177,5	0,02		
Moyenne														178,4	3,1		

Calculs volume cell vide

V référence (ml)	159,4	V6 fermée (haute P)	Erreur (ml)	Erreur (m3/kg)
	178,4	V6 ouverte (basse P)	3,1	0,0

P1 (psi)	Erreur P1	P2 (psi)	Erreur P2	T1 (°C)	Erreur T1	Z1	T2a (°C)	Erreur T2a	T2b (°C)	Erreur T2b	T2 (°C)	Erreur T2	Z2	V cell (ml)	Erreur absolu (ml)	Erreur relatif
323,87	0,25	178,62	0,25	293,77	1	0,996	293,87	1	294,16	1	294,02	2	0,997	145,8	2,8	
295,85	0,25	163,39	0,25	293,84	1	0,996	293,92	1	294,28	1	294,10	2	0,998	145,4	2,8	
318,46	0,25	175,68	0,25	293,89	1	0,996	293,90	1	294,30	1	294,10	2	0,998	145,7	2,8	
1056,69	1	549,88	1	293,94	1	0,996	294,10	1	294,48	1	294,29	2	0,995	146,9	4,3	
837,94	1	437,55	1	293,93	1	0,995	294,11	1	294,63	1	294,37	2	0,995	146,5	4,3	
606,50	1	318,41	1	293,99	1	0,994	294,09	1	294,67	1	294,38	2	0,996	145,1	4,3	
Moyenne														145,9	3,6	0,02

Calcul volume poreux

Volume	Erreur	Masse	Erreur	Vp	Erreur relatif	Erreur absolu
ml	ml	g	g	m3/kg	-	m3/kg
94,1	4,33	37,6	0,00001	0,00250	0,0460	0,0001

Annexe I

Variables thermodynamiques

Les calculs suivants ont été fait avec le logiciel Mathematica, version 4¹⁻¹.

(*Isotherme d'adsorption Dubinin-Astakhov*)

(*Variables en excès*)

Définition des constants et variables :

n_e = adsorption en excès

n_T = adsorption en totale

n_{max} = adsorption maximum

P = pression

P_o = pression reliée à l'adsorption maximum

P_{ref} = pression de référence

T = température

V_p = volume poreux

R = constante de gaz

ϵ = Énergie caractéristique d'adsorption

B = 2^{ième} coefficient du viriel, convertit

C = 3^{ième} coefficient du viriel, convertit

(*Quantité adsorbée*)

(*Définition de l'isotherme Dubinin-

Astakhov quand $m = 2$ *)

$n_T[P, T] =$

$$n_{max} * \text{Exp}[-(RT / \epsilon)^2 * (\text{Log}[P_o / P])^2]$$

$$e \frac{R^2 T^2 \text{Log} \left[\frac{P_o}{P} \right]^2}{\epsilon^2} n_{max}$$

(*Excess = totale - phase gazeuse;

phase gazeuse représentée par l'équation

du viriel; B et C sont les coefficients

convertis*)

$n_e[P, T] =$

$$n_T[P, T] - V_p * P / (R * T * (1 + B * P + C * P^2))$$

$$e \frac{R^2 T^2 \text{Log} \left[\frac{P_o}{P} \right]^2}{\epsilon^2} n_{max} - \frac{P V_p}{(1 + B P + C P^2) R T}$$

(*ΔGrand potentiel*)

(*Équation 24 dans Myers Monson*)

$$\Delta n_e[P, T] = -RT \int (n_e[P, T] / P) dP$$

$$-RT \left[-\frac{2 Vp \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B+2CP}{\sqrt{-B^2+4C}} \right]}{\sqrt{-B^2+4C} RT} - \frac{nmax \sqrt{\pi} \operatorname{Erf} \left[\frac{RT \operatorname{Log} \left[\frac{Po}{P} \right]}{\epsilon} \right]}{2 RT} \right]$$

Simplify[AΩe[P, T]]

$$\frac{2 Vp \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B+2CP}{\sqrt{-B^2+4C}} \right]}{\sqrt{-B^2+4C}} + \frac{1}{2} nmax \sqrt{\pi} \operatorname{Erf} \left[\frac{RT \operatorname{Log} \left[\frac{Po}{P} \right]}{\epsilon} \right]$$

(*Évaluer l'intégral de 0 to P,

i.e. (ΔΩ à P) -

(ΔΩ à P=0)

Erf(0)=1:*)

AΩe[P_, T_] =

$$\left[\frac{2 Vp \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B+2CP}{\sqrt{-B^2+4C}} \right]}{\sqrt{-B^2+4C}} + \frac{1}{2} nmax \sqrt{\pi} \operatorname{Erf} \left[\frac{RT \operatorname{Log} \left[\frac{Po}{P} \right]}{\epsilon} \right] \right] - \left[\frac{2 Vp \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B}{\sqrt{-B^2+4C}} \right]}{\sqrt{-B^2+4C}} + \frac{1}{2} nmax \sqrt{\pi} \operatorname{Erf} \left[\frac{RT \operatorname{Log} \left[\frac{Po}{P} \right]}{\epsilon} \right] \right] - \frac{1}{2} nmax \sqrt{\pi} \operatorname{Erf} \left[\frac{RT \operatorname{Log} \left[\frac{Po}{P} \right]}{\epsilon} \right] - \frac{2 Vp \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B}{\sqrt{-B^2+4C}} \right]}{\sqrt{-B^2+4C}} + \frac{2 Vp \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B+2CP}{\sqrt{-B^2+4C}} \right]}{\sqrt{-B^2+4C}} + \frac{1}{2} nmax \sqrt{\pi} \operatorname{Erf} \left[\frac{RT \operatorname{Log} \left[\frac{Po}{P} \right]}{\epsilon} \right]$$

Simplify[AΩe[P, T]]

$$\frac{1}{2} \left(-n_{\max} \sqrt{\pi} \epsilon - \frac{4 V_p \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B}{\sqrt{-B^2 + 4C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4C}} + \right. \\ \left. \frac{4 V_p \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B + i C P}{\sqrt{-B^2 + 4C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4C}} + \right. \\ \left. n_{\max} \sqrt{\pi} \epsilon \operatorname{Erf} \left[\frac{RT \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]}{\epsilon} \right] \right)$$

(*ΔÉnergie libre*)

(*Définition de l'énergie libre en excès*)

(*Équation 53 dans Myers Monson;

Pref est égale à un bar

(vient de la définition de μ)*)

$$\Delta G_e[P, T] = n_e RT \operatorname{Log}[P / \text{Pref}] + \Delta G_e[P, T]$$

$$-\frac{1}{2} n_{\max} \sqrt{\pi} \epsilon - \frac{2 V_p \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B}{\sqrt{-B^2 + 4C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4C}} + \\ \frac{2 V_p \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B + i C P}{\sqrt{-B^2 + 4C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4C}} + \\ \frac{1}{2} n_{\max} \sqrt{\pi} \epsilon \operatorname{Erf} \left[\frac{RT \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]}{\epsilon} \right] + \\ n_e RT \operatorname{Log} \left[\frac{P}{\text{Pref}} \right]$$

Simplify[ΔGe[P, T]]

$$-\frac{1}{2} n_{\max} \sqrt{\pi} \epsilon - \frac{2 V_p \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B}{\sqrt{-B^2 + 4C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4C}} + \\ \frac{2 V_p \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B + i C P}{\sqrt{-B^2 + 4C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4C}} + \\ \frac{1}{2} n_{\max} \sqrt{\pi} \epsilon \operatorname{Erf} \left[\frac{RT \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]}{\epsilon} \right] + \\ n_e RT \operatorname{Log} \left[\frac{P}{\text{Pref}} \right]$$

(*ΔEntropie*)

(*Des équations 18 and 38 dans Myers Monson*)

$$\Delta S_e[P, T] = -D[\Delta G_e[P, T], T]$$

$$-e^{-\frac{R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2}} n_{\max} R \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right] - n_e R \text{Log}\left[\frac{P}{P_{\text{ref}}}\right]$$

Simplify[ΔSe[P, T]]

$$-e^{-\frac{R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2}} n_{\max} R \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right] - n_e R \text{Log}\left[\frac{P}{P_{\text{ref}}}\right]$$

(*ΔEnthalpie*)

(*Équation 20 de Myers Monson*)

$$\Delta H_e[P, T] = \Delta G_e[P, T] + T * \Delta S_e[P, T]$$

$$-\frac{1}{2} n_{\max} \sqrt{\pi} e^{-\frac{2 V_p \text{ArcTan}\left[\frac{B}{\sqrt{-B^2+4C}}\right]}{\sqrt{-B^2+4C}}} +$$

$$\frac{2 V_p \text{ArcTan}\left[\frac{B+2CP}{\sqrt{-B^2+4C}}\right]}{\sqrt{-B^2+4C}} +$$

$$\frac{1}{2} n_{\max} \sqrt{\pi} e^{\text{Erf}\left[\frac{RT \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]}{\epsilon}\right]} +$$

$$n_e RT \text{Log}\left[\frac{P}{P_{\text{ref}}}\right] +$$

$$T \left(-e^{-\frac{R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2}} n_{\max} R \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right] - \right.$$

$$\left. n_e R \text{Log}\left[\frac{P}{P_{\text{ref}}}\right] \right)$$

Simplify[ΔHe[P, T]]

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \left(-n_{\max} \sqrt{\pi} \varepsilon - \frac{4 V_p \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} + \right. \\
& \frac{4 V_p \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B + i C P}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} + \\
& n_{\max} \sqrt{\pi} \varepsilon \operatorname{Erf} \left[\frac{R T \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]}{\varepsilon} \right] - \\
& \left. 2 n \frac{R^2 T^2 \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]^2}{\varepsilon^2} n_{\max} R T \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right] \right) \\
& (*\text{Simplify pour } nT = e^{-\frac{R^2 T^2 \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]^2}{\varepsilon^2}} n_{\max}*)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \left(-n_{\max} \sqrt{\pi} \varepsilon - \frac{4 V_p \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} + \right. \\
& \frac{4 V_p \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B + i C P}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} + n_{\max} \sqrt{\pi} \varepsilon \\
& \left. \operatorname{Erf} \left[\frac{R T \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]}{\varepsilon} \right] - 2 n T R T \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right] \right)
\end{aligned}$$

(*Entalpie différentielle *)

(*Équation 76*)

$$A_{he}[P_ , T_] = D[A_{he}[P, T], P] / D[n_e[P, T], P]$$

$$\left(\frac{n e R T}{P} - \frac{e \frac{R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2}}{P} \frac{n_{\max} R T}{P} + \right. \\ \left. \frac{4 C V_p}{(-B^2 + 4 C) \left(1 + \frac{(B+2 C P)^2}{-B^2 + 4 C}\right)} + \right. \\ \left. T \left(-\frac{n e R}{P} + \frac{e \frac{R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2}}{P} \frac{n_{\max} R}{P} - \right. \right. \\ \left. \left. \frac{2 e \frac{R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2}}{P \epsilon^2} \frac{n_{\max} R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{P \epsilon^2} \right) \right) /$$

$$\left(\frac{P (B + 2 C P) V_p}{(1 + B P + C P^2)^2 R T} - \frac{V_p}{(1 + B P + C P^2) R T} + \right. \\ \left. \frac{2 e \frac{R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2}}{P \epsilon^2} \frac{n_{\max} R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{P \epsilon^2} \right)$$

Simplify[Ahe[P, T]]

$$- \left((1 + B P + C P^2) R T \left(-e \frac{R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2} P V_p \epsilon^2 + \right. \right. \\ \left. \left. 2 n_{\max} (1 + B P + C P^2) R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2 \right) \right) /$$

$$\left(e \frac{R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2} P (-1 + C P^2) V_p \epsilon^2 + \right.$$

$$\left. 2 n_{\max} (1 + B P + C P^2)^2 R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2 \right)$$

$$(*\text{Simplifie pour } nT = e \frac{R^2 T^2 \text{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2} n_{\max} *)$$

$$- \left((1 + B P + C P^2) R T \left(- \frac{n_{\max} P V_p \epsilon^2}{n T} + \right. \right. \\ \left. \left. 2 n_{\max} (1 + B P + C P^2) R^3 T^3 \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]^2 \right) \right) / \\ \left(\frac{n_{\max} P (-1 + C P^2) V_p \epsilon^2}{n T} + \right. \\ \left. 2 n_{\max} (1 + B P + C P^2)^2 R^3 T^3 \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right] \right)$$

Simplify[Ahe[P, T]]

$$- \left((1 + B P + C P^2) R T \left(- \frac{n_{\max} P V_p \epsilon^2}{n T} + \right. \right. \\ \left. \left. 2 n_{\max} (1 + B P + C P^2) R^3 T^3 \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]^2 \right) \right) / \\ \left(\frac{n_{\max} P (-1 + C P^2) V_p \epsilon^2}{n T} + \right. \\ \left. 2 n_{\max} (1 + B P + C P^2)^2 R^3 T^3 \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right] \right)$$

(*Fonctions d'immersion et
compression*)

$$\Delta H_{\text{imm}}[P, T] = -T^2 * D[(Ahe[P, T]/T), T] \\ - T^2$$

$$\left(- \frac{1}{T^2} \left(- \frac{1}{2} n_{\max} \sqrt{\pi} \epsilon - \frac{2 V_p \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} + \right. \right. \\ \frac{2 V_p \operatorname{ArcTan} \left[\frac{B + 2 C P}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} + \\ \left. \frac{1}{2} n_{\max} \sqrt{\pi} \epsilon \operatorname{Erf} \left[\frac{R T \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]}{\epsilon} \right] \right) + \\ \left. \frac{\epsilon \frac{R^2 T^2 \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]^2}{\epsilon^2} n_{\max} R \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]}{T} \right)$$

Simplify[ΔHimm[P, T]]

$$\frac{1}{2} \left(-n_{\max} \sqrt{\pi} e^{-\frac{4 V_p \operatorname{Arctan} \left[\frac{B}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4 C}}} + \frac{4 V_p \operatorname{Arctan} \left[\frac{B + i C P}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} + n_{\max} \sqrt{\pi} e^{\operatorname{Erf} \left[\frac{R T \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]}{e} \right]} - \frac{R^2 T^2 \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]^2}{2 e^2} n_{\max} R T \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right] \right)$$

(*Simplifie pour $nT = e^{-\frac{R^2 T^2 \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]^2}{e^2}} n_{\max}$ *)

$$\frac{1}{2} \left(-n_{\max} \sqrt{\pi} e^{-\frac{4 V_p \operatorname{Arctan} \left[\frac{B}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4 C}}} + \frac{4 V_p \operatorname{Arctan} \left[\frac{B + i C P}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} \right]}{\sqrt{-B^2 + 4 C}} + n_{\max} \sqrt{\pi} e^{\operatorname{Erf} \left[\frac{R T \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right]}{e} \right]} - 2 n T R T \operatorname{Log} \left[\frac{P_0}{P} \right] \right)$$

$$\Delta H_{\text{comp}}[P_, T_] = \Delta H_e[P, T] - \Delta H_{\text{imm}}[P, T]$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} n_{\max} \sqrt{\pi} \epsilon - \frac{2 V_p \operatorname{ArcTan}\left[\frac{B}{\sqrt{-B^2+4C}}\right]}{\sqrt{-B^2+4C}} + \\
& \frac{2 V_p \operatorname{ArcTan}\left[\frac{B+2CP}{\sqrt{-B^2+4C}}\right]}{\sqrt{-B^2+4C}} + \\
& \frac{1}{2} n_{\max} \sqrt{\pi} \epsilon \operatorname{Erf}\left[\frac{RT \operatorname{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]}{\epsilon}\right] + T^2 \\
& \left(-\frac{1}{T^2} \left(-\frac{1}{2} n_{\max} \sqrt{\pi} \epsilon - \frac{2 V_p \operatorname{ArcTan}\left[\frac{B}{\sqrt{-B^2+4C}}\right]}{\sqrt{-B^2+4C}} + \right. \right. \\
& \quad \frac{2 V_p \operatorname{ArcTan}\left[\frac{B+2CP}{\sqrt{-B^2+4C}}\right]}{\sqrt{-B^2+4C}} + \\
& \quad \left. \left. \frac{1}{2} n_{\max} \sqrt{\pi} \epsilon \operatorname{Erf}\left[\frac{RT \operatorname{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]}{\epsilon}\right] \right) + \right. \\
& \quad \left. \frac{\frac{R^2 T^2 \operatorname{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2} n_{\max} R \operatorname{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]}{T} \right) + \\
& n e R T \operatorname{Log}\left[\frac{P}{P_{\text{ref}}}\right] + \\
& T \left(-e^{-\frac{R^2 T^2 \operatorname{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2}} n_{\max} R \operatorname{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right] - \right. \\
& \quad \left. n e R \operatorname{Log}\left[\frac{P}{P_{\text{ref}}}\right] \right)
\end{aligned}$$

Simplify[AHcomp[P, T]]

0

ASimn[P_, T_] = -D[ASe[P, T], T]

$$-e^{-\frac{R^2 T^2 \operatorname{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2}} n_{\max} R \operatorname{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]$$

(*Simplifie pour nT = e^{- $\frac{R^2 T^2 \operatorname{Log}\left[\frac{P_0}{P}\right]^2}{\epsilon^2}$} nmax*)

$$-nTR \log \left[\frac{P_0}{P} \right]$$

$$\Delta S_{\text{comp}}[P_-, T_-] = \Delta S_e[P, T] - \Delta S_{\text{imm}}[P, T]$$

$$-e \frac{n^2 T^2 \log \left[\frac{P_0}{P} \right]^2}{e^2} n_{\text{max}} R \log \left[\frac{P_0}{P} \right] +$$

$$nTR \log \left[\frac{P_0}{P} \right] - ne R \log \left[\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right]$$

$$(*\text{Simplifie pour } nT = e \frac{n^2 T^2 \log \left[\frac{P_0}{P} \right]^2}{e^2} n_{\text{max}}*)$$

$$-ne R \log \left[\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right]$$

$$\Delta G_{\text{comp}}[P_-, T_-] = \Delta G_e[P, T] - \Delta G_e[P, T]$$

$$ne RT \log \left[\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right]$$